

THESE

DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

Présentée

A l'Université de Nancy I

par

Jean-Marie LECUIRE

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REDUCTION
ELECTROCHIMIQUE DES OXYDES DE FER EN
MILIEU ACIDE - APPLICATIONS ANALYTIQUES

SOUTENUE LE 8 JANVIER 1974, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

Président	M.	J.	AUBRY
Invités	Mme.	J.	BADOZ
	M.	V.	PLICHON
Examineurs	M.	J.	BESSIERE
	M.	O.	EVARD



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547402_0036

THESE

DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

Présentée

A l'Université de Nancy I

par

Jean-Marie LECUIRE

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REDUCTION
ELECTROCHIMIQUE DES OXYDES DE FER EN
MILIEU ACIDE - APPLICATIONS ANALYTIQUES

SOUTENUE LE 8 JANVIER 1974, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

Président	M.	J.	AUBRY
Invités	Mme.	J.	BADOZ
	M.	V.	PLICHON
Examineurs	M.	J.	BESSIERE
	M.	O.	EVARD

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REDUCTION
ELECTROCHIMIQUE DES OXYDES DE FER EN
MILIEU ACIDE - APPLICATIONS A L'INDUSTRIE



1	1	1	1
2	2	2	2
3	3	3	3
4	4	4	4
5	5	5	5
6	6	6	6
7	7	7	7
8	8	8	8
9	9	9	9
10	10	10	10

AVANT-PROPOS

Ce travail de recherche a été effectué sous la direction de Monsieur le Doyen J. AUBRY au Laboratoire de Chimie Minérale A de l'Université de NANCY I.

Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude et le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je remercie bien vivement Madame BADOZ, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, pour l'intérêt qu'elle a porté à mes premiers résultats et pour avoir accepté d'en juger le développement.

Ces remerciements s'adressent aussi à Monsieur PLICHON, Maître de Recherches au CNRS et à Monsieur BESSIERE, Maître de Conférence à l'Université de NANCY I, qui m'accueille dans son laboratoire.

Notre reconnaissance va également à Monsieur BOURRET, Maître-Assistant à l'ENSIC ; je lui dois mon initiation à la Chimie Analytique.

Qu'il me soit permis de témoigner ma sincère amitié à Monsieur EVRARD, Maître-assistant à l'Université de NANCY I, qui a sans cesse guidé cette étude. Tout au long de ce travail, j'ai pu profiter de sa grande compétence en Chimie Minérale et je l'en remercie très vivement.

Je veux assurer également de ma sympathie mes camarades de laboratoire, chercheurs et techniciens, et en particulier Monsieur JEANNOT, Ingénieur CNRS, et Mademoiselle BRANCHAREL pour l'aide qu'ils nous ont généreusement apportée.



A MONSIEUR LE DOYEN J. AUBRY

Hommage respectueux

à Elisabeth
Anne
Vincent

SOMMAIRE

RESUME

INTRODUCTION

1

CHAPITRE -I-

*Etude voltampérométrique des oxydes de fer
engagés dans une électrode à pâte de graphite*

A. Technologie	5
1°) Matériaux de constitution des électrodes	5
2°) Elaboration des électrodes	6
3°) Electrolytes	7
4°) Appareillage	7
5°) Présentation des résultats	7
B. Courbes voltampérométriques	9
1°) Choix des conditions d'étude	9
2°) Comportement des oxydes de fer	9
3°) Propriétés des courbes obtenues	11
C. Discussion	30

CHAPITRE -II

*Etude des espèces passant en solution au cours de
la réduction électrochimique*

A. Introduction	37
B. Détection électrochimique des espèces passant en solution	38
1°) Technologie d'une électrode disque-anneau	39
2°) Courbes obtenues	42
3°) Influence de la vitesse de rotation	50

C. Etude colorimétrique des espèces passant en solution	
1°) Technologie	52
2°) Choix des conditions de colorimétrie	54
3°) Résultats	56
D. Conséquences analytiques	
E. Problème de la cinétique de dissolution	72
F. Conclusion	77

CHAPITRE -III-

Influence des caractéristiques cristallographiques sur le comportement électrochimique des oxydes de fer

A. Données cristallographiques	80
B. Confrontation des données cristallographiques et du comportement électrochimique	81
C. Examen par microscopie électronique à balayage	82

CHAPITRE -IV-

Comportement électrochimique des solutions solides FeO-MO	101
A. Solutions solides FeO-MgO FeO-MnO	103
B. Solutions solides FeO-LiFeO ₂	105
C. Solutions solides FeO-Sc ₂ O ₃	110
D. Recherche du Mn ^{III} dans les solutions solides FeO-MnO	112

CONCLUSION	117
------------	-----

RESUME

L'étude de la réduction électrochimique des oxydes $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$, Fe_3O_4 et Fe_{1-x}O est entreprise en vue d'applications analytiques. Les courbes voltampérométriques obtenues en milieu acide à l'aide d'une électrode tournante constituée d'un mélange de pâte de graphite et de poudre d'oxyde cristallisé font apparaître des signaux caractéristiques de chaque oxyde. L'utilisation d'une électrode disque anneau a permis la détermination qualitative des ions passant en solution et de mettre en évidence une cinétique de dissolution ainsi qu'un phénomène de passivation. L'étude quantitative par le couplage de mesure coulométrique et colorimétrique permet de formuler les hypothèses les plus vraisemblables en ce qui concerne le processus de la réduction électrochimique de ces solides. Une application analytique importante est décrite. Elle permet de mesurer la stoechiométrie des oxydes de fer sur des quantités très faibles de matière.

L'exploitation des courbes intensité potentiel de réduction, complétée par des examens de microscopie à balayage, tente de mettre en place l'hypothèse d'une électroactivité différente du cation Fe^{III} réductible suivant le site cristallographique qu'il occupe dans le solide. Cette hypothèse semble confirmée par l'étude des solutions solides à base de protoxyde de fer.

INTRODUCTION

La recherche en chimie minérale exige des moyens d'investigation de plus en plus fins pour approfondir la connaissance du solide. Malgré les progrès énormes de la chimie analytique, l'étude de produits ioniques solides peut poser des problèmes difficiles à résoudre. En effet, si la mesure précise du pourcentage des constituants peut être obtenue dans la plupart des cas, il semble désormais nécessaire d'ajouter à ce résultat élémentaire la répartition des degrés d'oxydation de chaque ion dans le cristal. D'une façon traditionnelle, l'analyse minérale s'impose le retour à une chimie mieux connue : celle des ions en solution, mais des échecs sont constatés car la destruction de l'arrangement cristallin peut perturber les proportions respectives des oxydants et des réducteurs en équilibre dans le solide. Citons à titre d'exemple le cas des ferrites de manganèse où coexistent dans le réseau cristallin Mn^{II} - Mn^{III} - Fe^{II} - Fe^{III} ; ces ions, incompatibles en solution, sont présents jusque dans les solutions solides FeO - MnO (1) et rendent ainsi particulièrement difficile l'étude de la non stoechiométrie de ces composés. Un autre type de problème analytique est celui posé par les ferrates IV (2) ; chromates IV ou V dont les ions correspondants n'existent pas en solution, toute tentative de dissolution entraîne une altéra-

tion par le solvant ou une dismutation en ions hydratés stables. Les méthodes physiques non destructives n'aboutissent pas toujours à une détermination précise des états de valence. Une solution à ces problèmes est l'étude directe de la réactivité propre du solide et l'électrochimie analytique devrait apporter une contribution appréciable à une telle recherche.

Une première possibilité de recherche s'ouvre avec la méthode du disque et de l'anneau due à FRUMKIN et NEKRASOV (3). Cette technique, adaptée à l'étude des espèces transitoires au cours d'une réaction électrochimique, devrait permettre par analogie d'obtenir les proportions relatives des ions incompatibles ou instables. L'ion Mn^{III} pour reprendre l'exemple cité, pose le double problème de sa stabilité en milieu aqueux et de son caractère oxydant pour les ions Fe^{II} eux-mêmes issus du solide. Dans ce cas on peut, au cours d'une dissolution chimique du solide, envisager pour cet ion un test électrochimique à l'anneau propre à le caractériser avant sa disparition à condition que la cinétique de réduction soit suffisamment lente. Cependant, la mise en oeuvre de telles investigations semble prématurée car elle exige une maîtrise absolue des difficultés techniques et une parfaite connaissance des conditions de dissolution du cristal soumis à l'étude. Il semble préférable d'engager directement le solide dans un processus électrochimique.

Ainsi, une voie techniquement plus réalisable est l'étude du comportement du solide en tant qu'électrode. D'une manière générale, nous pouvons considérer qu'un ion engagé dans un réseau cristallin est dans un état thermodynamique défini non seulement par ses propriétés intrinsèques, mais aussi par l'influence de son environnement, ce fait devrait se traduire par une électroactivité caractéristique de cet ion dans le solide et permettre ainsi une nouvelle approche des problèmes analytiques et même des problèmes de structure cristalline. Engager le

solide dans un processus électrochimique n'est certes pas original puisque c'est en réalité la définition de l'électrode. Si l'industrie a provoqué une recherche importante, tant du point de vue des piles et accumulateurs que du point de vue des phénomènes de corrosion et de passivation, l'idée d'une électrochimie analytique du solide ne ressort que difficilement d'une exploration bibliographique. Pourtant, le principe d'une telle investigation semblerait pouvoir s'étendre à de nombreux composés comme le montre les travaux de W.R. RUBY et C.G. TREMEL (4) sur les propriétés des électrodes pâte de graphite - halogénures d'argent. En ce qui concerne les oxydes, un essai a été effectué par E.Y. SAPOZHNIKOVA, E.M. ROIZENBLAT et V.V. KLIMOV (5) ; il porte sur l'étude de différents composés à base de bismuth ou de fer.

Avant d'entreprendre une étude des oxydes mixtes et d'aborder les problèmes énoncés précédemment, nous avons retenu les oxydes de fer purs comme premiers matériaux de travail. Ce choix résulte de l'importance des travaux menés sur ces composés au sein du laboratoire. Il nous permet de bénéficier non seulement des techniques de préparation confirmées, mais surtout d'une confrontation constante des interprétations proposées avec les importants résultats déjà acquis sur ces oxydes par la voie directe de la chimie minérale.

Le comportement inattendu des oxydes de fer purs en tant qu'espèces électroactives provoquera un développement prolongé de leur étude. Il aura pour objet de proposer les hypothèses les plus vraisemblables quant à l'interprétation des processus de réduction des oxydes cristallisés.

Ce mémoire tentera de mettre en place une technique d'étude de l'électrochimie du solide et de présenter les types de résultats qui peuvent en découler.

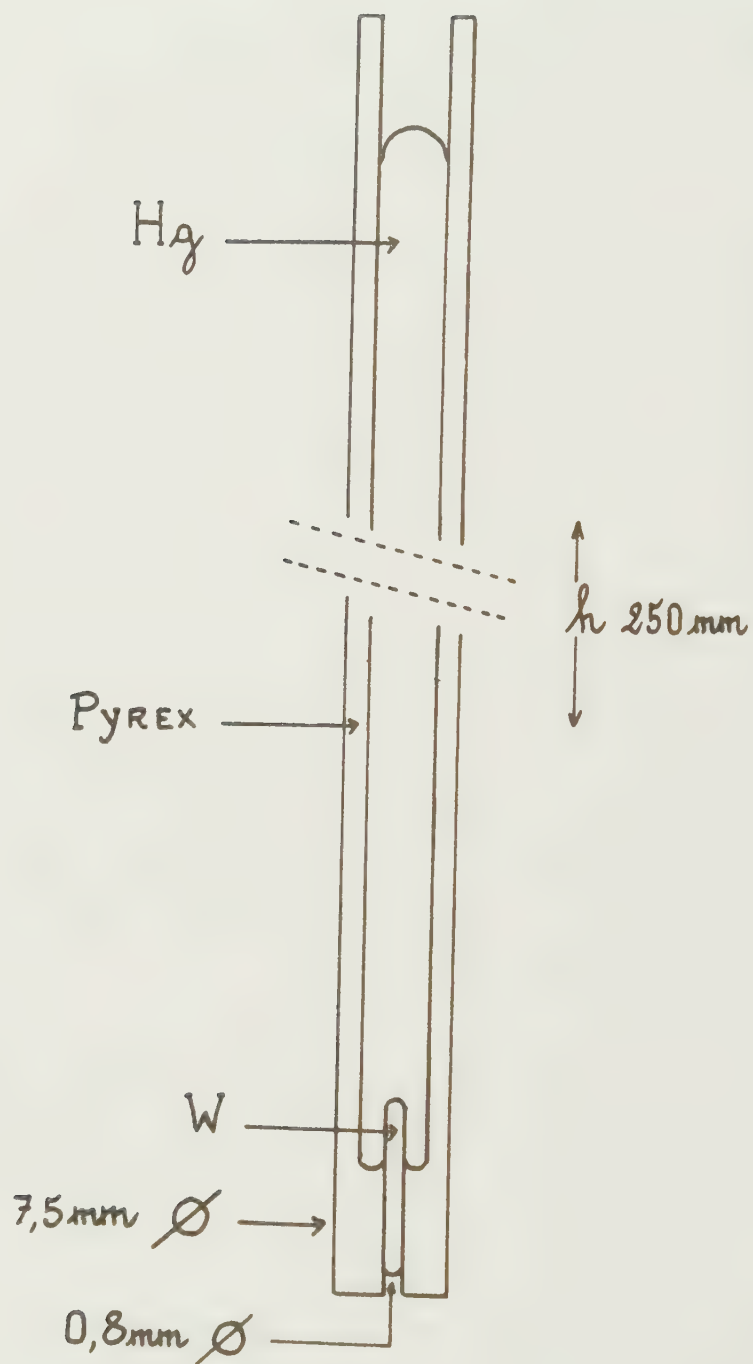


Figure 1 : Microélectrode tournante

CHAPITRE I

ETUDE VOLTAMPEROMETRIQUE DES OXYDES DE FER ENGAGES DANS UNE ELECTRODE A PATE DE GRAPHITE

Le tracé de la courbe intensité potentiel, obtenue sur un solide engagé directement en tant qu'électrode, doit fournir les premiers renseignements sur son comportement électrochimique global. L'étude des caractéristiques du signal obtenu précisera alors les possibilités et les conditions d'une application analytique éventuelle.

A. TECHNOLOGIE

1. Matériaux de constitution des électrodes

a) Pâte de graphite

En plus de son domaine d'électroactivité étendu et de son courant résiduel faible, l'électrode à pâte de graphite, mise au point par R. ADAMS (6) et ses collaborateurs, présente l'avantage de se prêter au mélange avec les poudres cristallisées d'oxyde. Un traitement du graphite est toutefois nécessaire pour éliminer un courant cathodique parasite attribuable à la réduction de

l'oxygène ou aux complexes de surface oxygène - graphite (7) : il consiste en un dégazage poussé à 1000° sous vide. L'homogénéisation de 10 g de graphite et de 5 à 8 g de Nujol se fait sous boîte à gants à atmosphère purifiée d'argon. Les proportions fluctuantes de cette huile de vaseline sont attribuables aux propriétés physiques de ce liquide qui varient selon l'origine de sa fabrication. Il faut en effet obtenir une pâte onctueuse mais qui ne présente pas de "phénomène de sudation" à la pression. Nous avons employé le graphite non matriçable, spectrographiquement pur, de la Société Le Carbone Lorraine, et des Nujols de qualité pharmaceutique.

b) Oxydes

Les oxydes de fer étudiés se présentent sous forme de poudres cristallisées. Ce sont :

$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ Merck,

Fe_3O_4 et Fe_{1-x}O magnétite et wüstite obtenus par réduction à 900° de Fe_2O_3 dans le mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ approprié (8),

$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ préparé par oxydation à 200° soit de Fe_3O_4 obtenu comme précédemment (9), soit d'un gel résultant de l'action de l'ammoniaque sur une solution contenant 1 Fe^{II} pour 2 Fe^{III} .

Pour le contrôle de sa pureté, chaque composé subit systématiquement une analyse radiocristallographique éventuellement complétée par des mesures magnétiques et une analyse chimique.

2. Elaboration des électrodes

L'électrode de travail est constituée d'un fil de tungstène soudé à l'extrémité d'un tube de Pyrex puis poli

pour obtenir une surface plane et finalement évidé sur une profondeur de 2 mm par dissolution anodique du tungstène en milieu alcalin. La pâte de graphite ou son mélange avec l'oxyde à étudier est compactée dans la cavité et constitue une électrode à disque tournant (figure 1).

3. Electrolytes

Ils sont préparés à partir de produits pour analyse par dilution dans de l'eau bidistillée. Ils réalisent approximativement la condition $(H^+) + (Na^+) = M$. L'électrolyte support est dégazé par barbotage de gaz neutre (N_2 ou Ar) purifié ; il ne comporte pas d'agents tensioactifs, ces produits provoquant un courant résiduel non négligeable sur l'électrode à pâte de graphite.

4. Appareillage

La cellule de 100 ml environ comprend un compartiment isolé pour l'électrode auxiliaire et un pont salin à fibre d'amiante pour l'électrode de référence. L'électronique SOLEA utilisée se compose de l'ensemble EPL 2/TIPOL ou d'un PRT 20/2 avec entraînement par moteur Synchrovolt et enregistrement de l'intensité sur TI 20 G.

5. Présentation des résultats

Pour des raisons de commodité, les courbes voltampérométriques sont présentées dans le système ancien particulier à

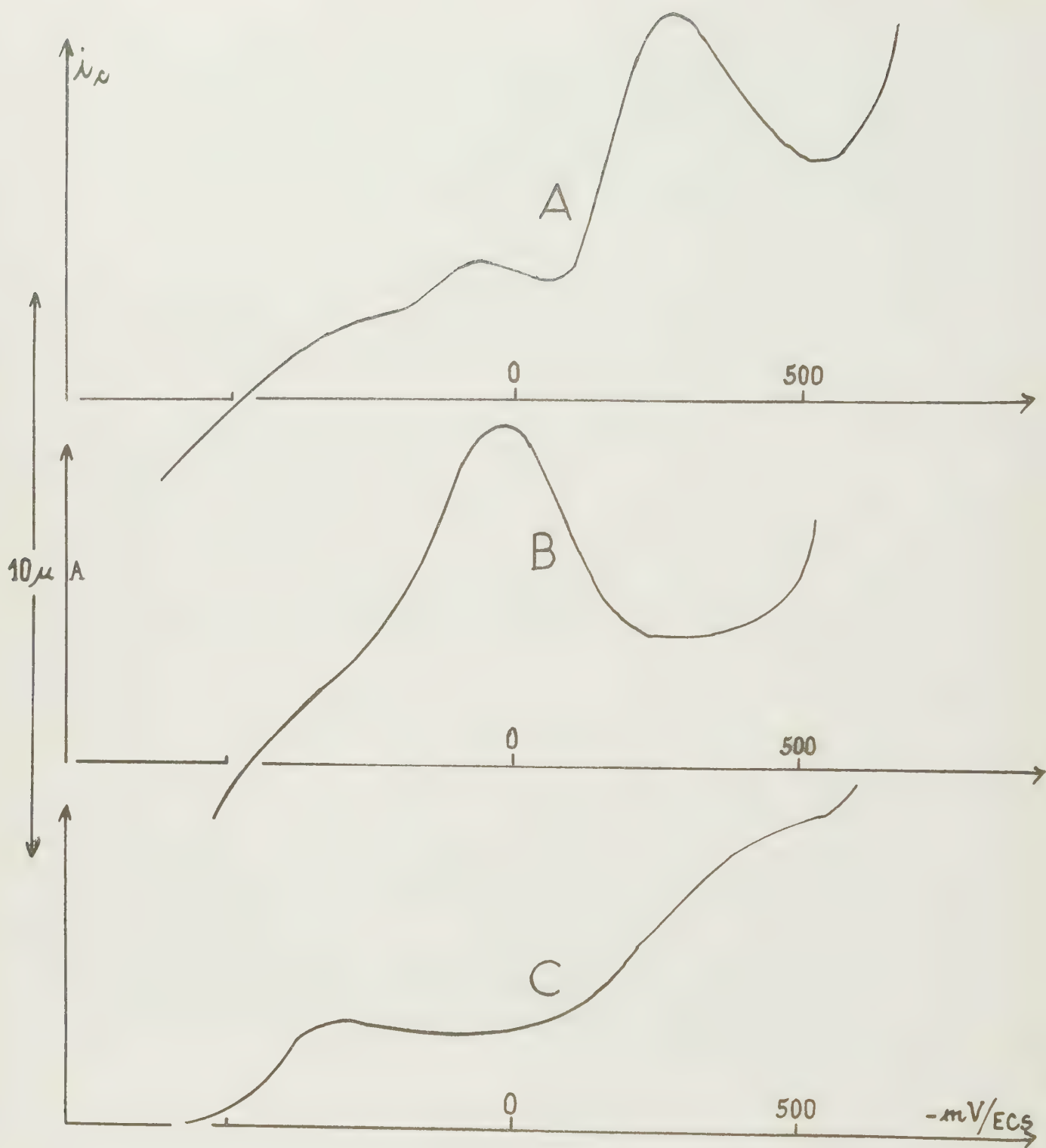


Figure 2 : Courbes voltampérométriques avec effet de dissolution chimique $HClO_4$ 4N, 300 mV/mn

A) $Fe_{1-x}O$

B) Fe_3O_4

C) $Fe_2O_3\alpha$

la polarographie. Ce choix nous est pratiquement imposé par les caractéristiques de l'appareillage utilisé.

B. COURBES VOLTAMPEROMETRIQUES

1. Choix des conditions d'étude

Dans le cas particulier des oxydes de fer, la réduction en milieu acide semble a priori réunir les conditions les plus favorables pour le but analytique recherché. D'une part, un milieu acide doit éviter l'apparition de formes insolubles, d'autre part, une exploration anodique conduirait vraisemblablement à des phénomènes de passivation proches de ceux décrits pour le fer et ses alliages. Malgré ces tentatives de simplification, nous verrons que les phénomènes observés n'acceptent pas une interprétation simple.

2. Comportement des oxydes de fer

En milieu acide, les oxydes de fer subissent une dissolution chimique et il est logique d'attendre l'apparition du système $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ dans l'électrolyte considéré. Cependant, pour des milieux très acides propres à provoquer une attaque chimique rapide, nous remarquons (figure 2) des signaux de réduction particuliers se superposant à la vague de réduction de l'ion Fe^{III} en solution. Pour des pH plus élevés, le phénomène de dissolution chimique disparaît et seuls subsistent les signaux précédemment remarqués. C'est donc dans ces électrolytes supports que nous avons mené notre étude. La figure 3 rassemble les courbes obtenues pour les quatre oxydes étudiés. En plus de leur différence avec la réduction de l'ion Fe^{II} en solution situé à un potentiel

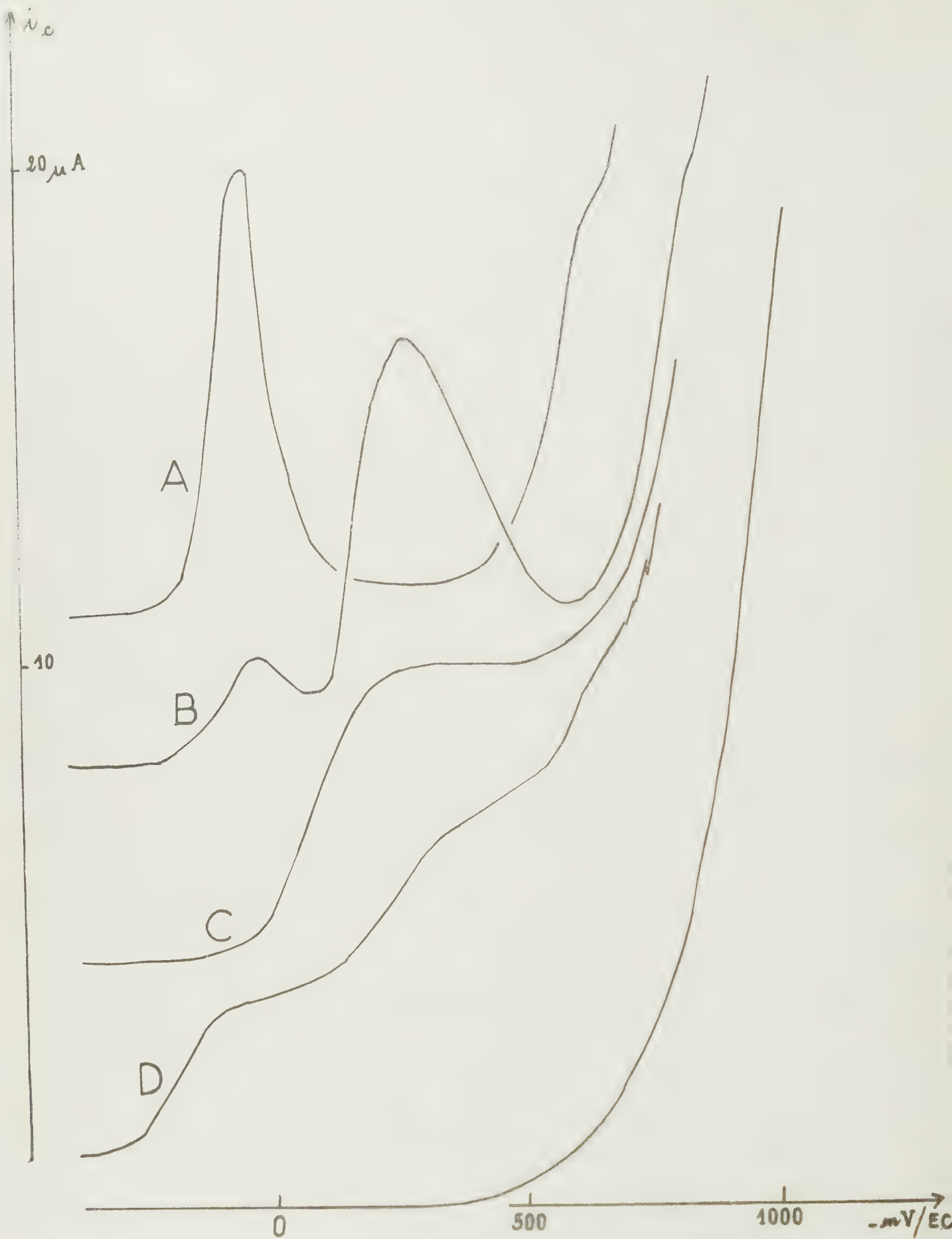


Figure 3 : Allure générale des courbes de réduction
 $HClO_4$ N, 60 mV/mn

A) Fe_3O_4 B) $Fe_{1-x}O$ C) $Fe_2O_3\alpha$ D) $Fe_2O_3\gamma$

moins négatif, nous distinguons deux types de comportement : les courbes relatives aux oxydes $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ ont une allure de vague ; au contraire, les oxydes Fe_3O_4 et Fe_{1-x}O dessinent des pics très nets ; toutes sont caractéristiques de chaque oxyde.

Ces premiers résultats ne sont pas en accord avec les travaux de T. MAEKAVA et N. NAKAJIMA (10) qui décrivent dans une même zone de potentiels des courbes essentiellement anodiques. Il semble que cette divergence fondamentale soit due à la présence de fer métal dans les composés utilisés ; le mode de préparation des oxydes est d'ailleurs différent de celui que nous avons utilisé.

3. Propriétés des courbes obtenues

a) Reproductibilité

L'importance des signaux de réduction suit les variations de la teneur en oxyde de la pâte (figure 4). Pour une teneur fixe, les réponses sont reproductibles en intensité et en position, cette dernière étant repérée arbitrairement par le potentiel de 1/2 vague ou de 1/2 pic (figure 5).

b) Influence de la vitesse de balayage en potentiel

Pour des vitesses de balayage croissantes, nous constatons une diminution légère de l'intensité des pics et un retard dans leur position (figure 6), particulièrement sensible aux vitesses supérieures à 300 mV/mn. Aux vitesses lentes, les paliers de réduction des oxydes $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ et γ tendent à se déformer ; leur allure rappelle alors la courbe obtenue sur micro électrode immobile pour une espèce en solution non agi-

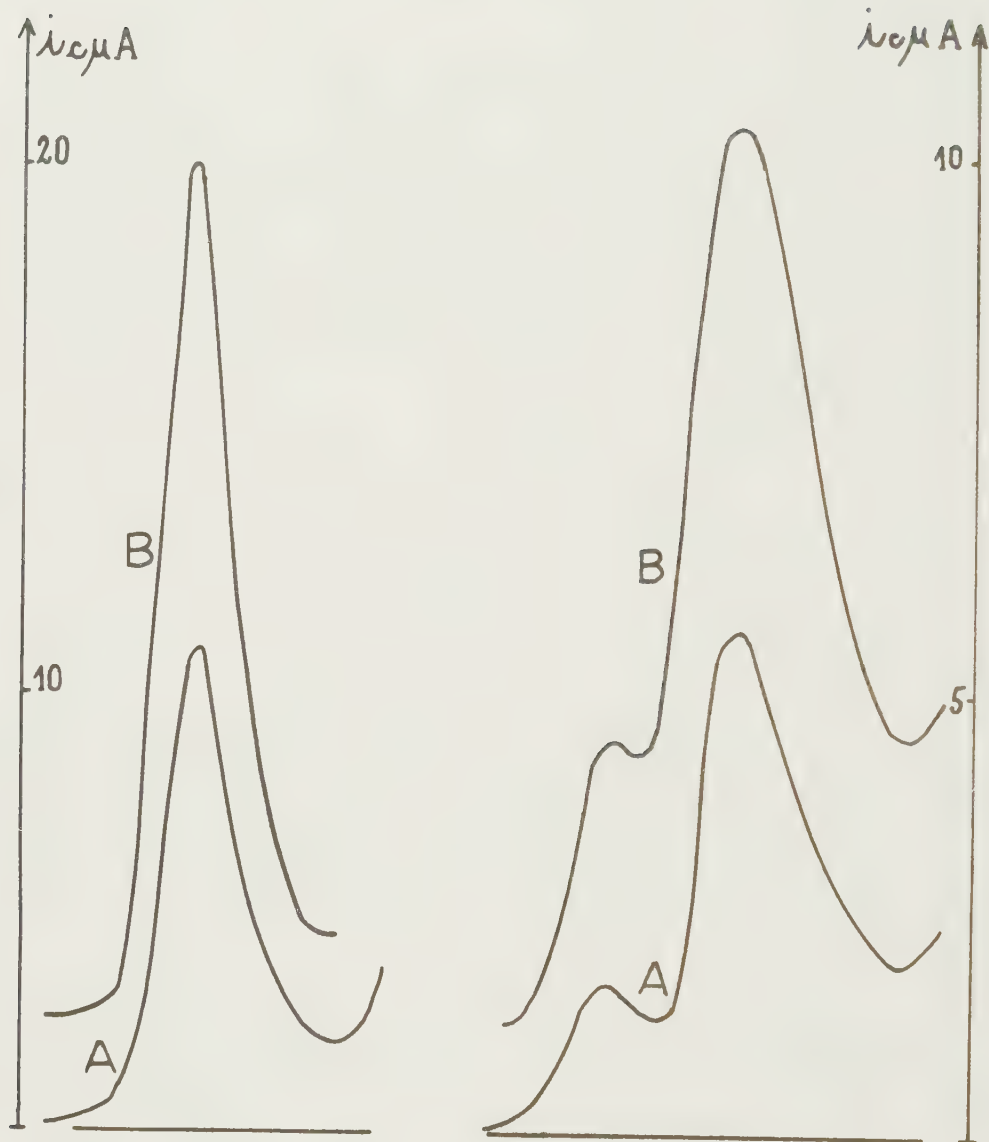


Figure 4 : $HClO_4$ $pH=0$ 60 mV/min

Fe_3O_4 A) 25 %
 B) 50 %

$Fe_{1-x}O$ A) 25 %
 B) 50 %

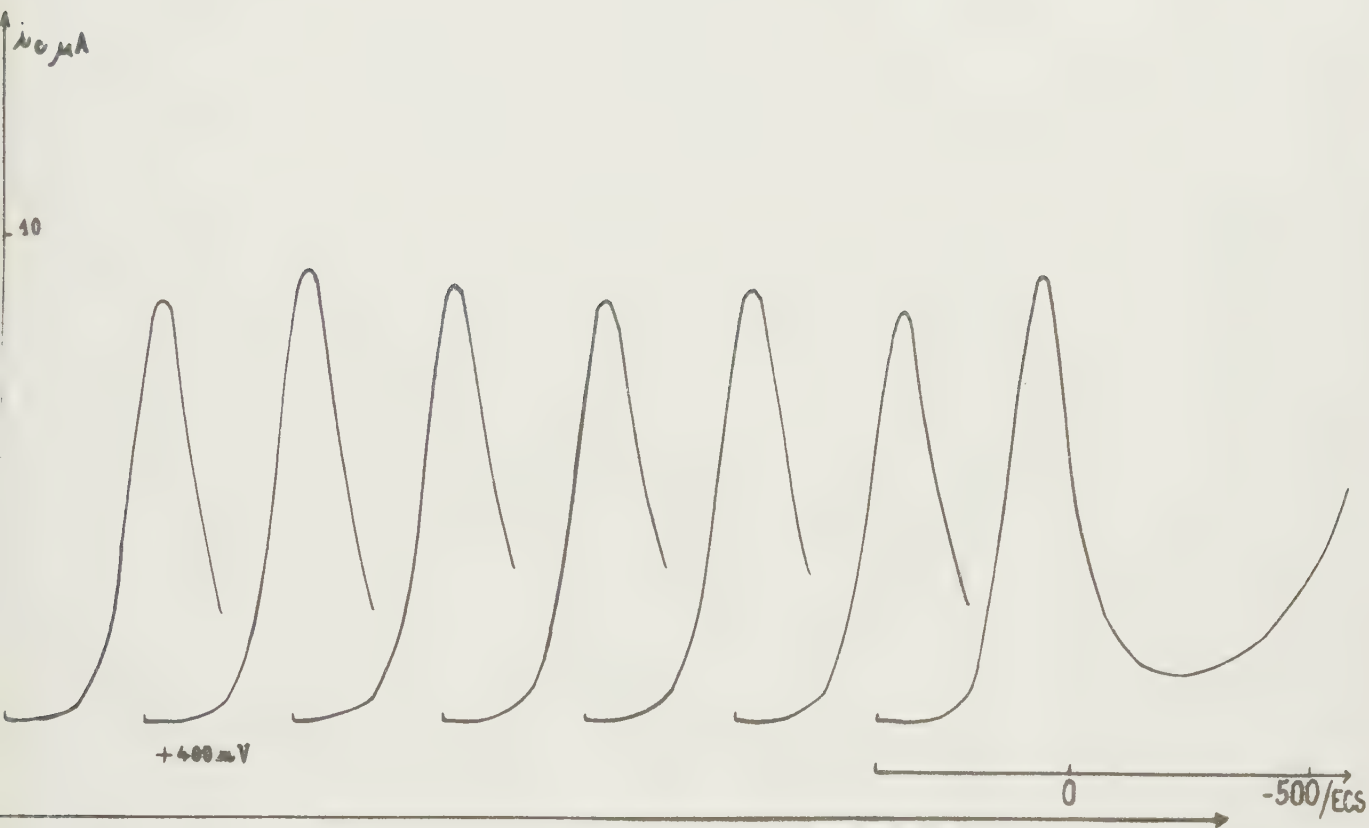


Figure : : Reproductibilité : Fe_3O_4 25 % en poids HClO_4 N 60 mV/min
Pot initial + 400 mV/ECS (courbes décalées)

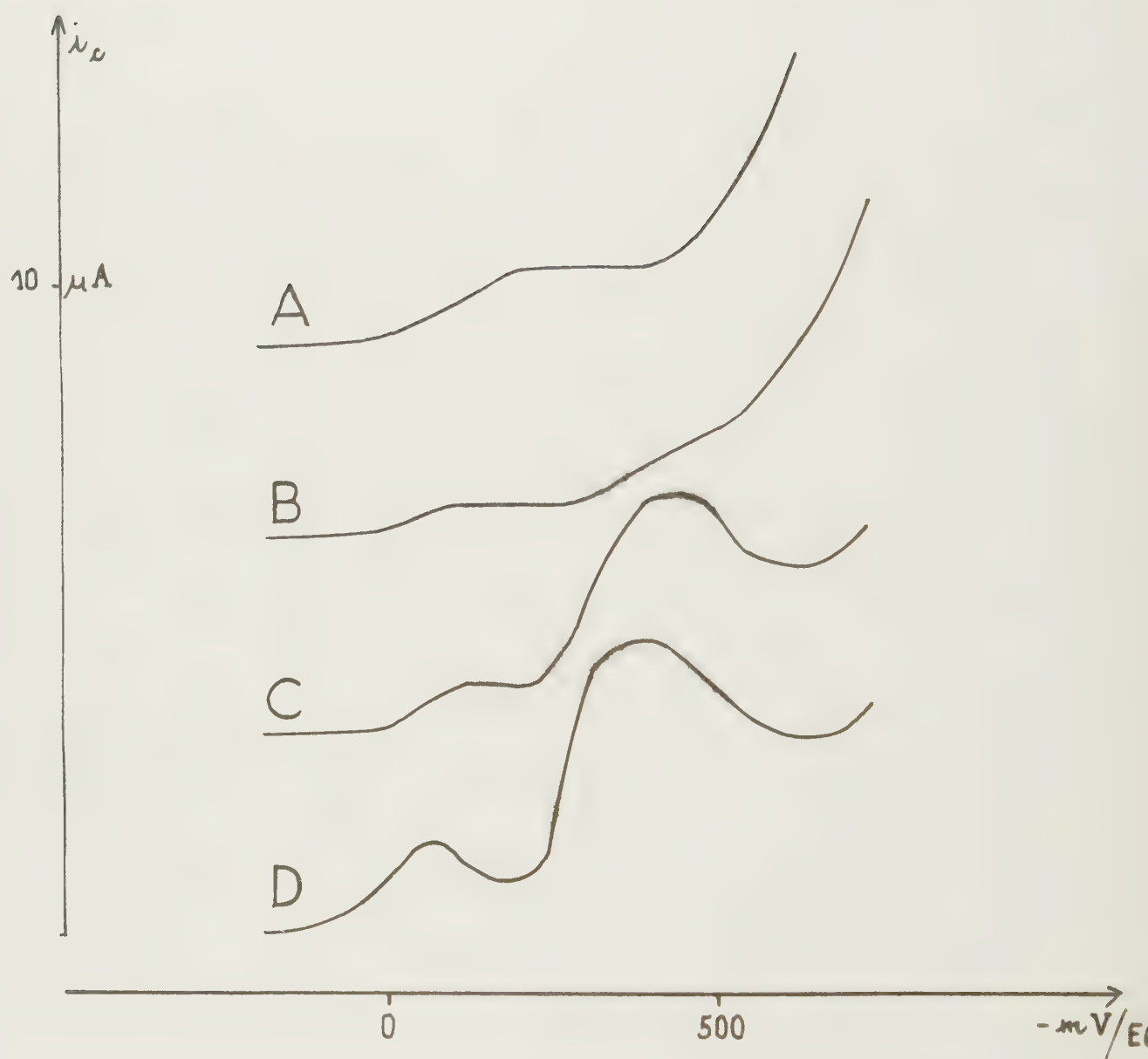


Figure 6 : Influence de la vitesse de balayage
 Fe_{1-x}O 25 % en poids NaClO_4 $\text{pH}=2$

- A) 6000 mV/min
- B) 1500 mV/min
- C) 300 mV/min
- D) 60 mV/min

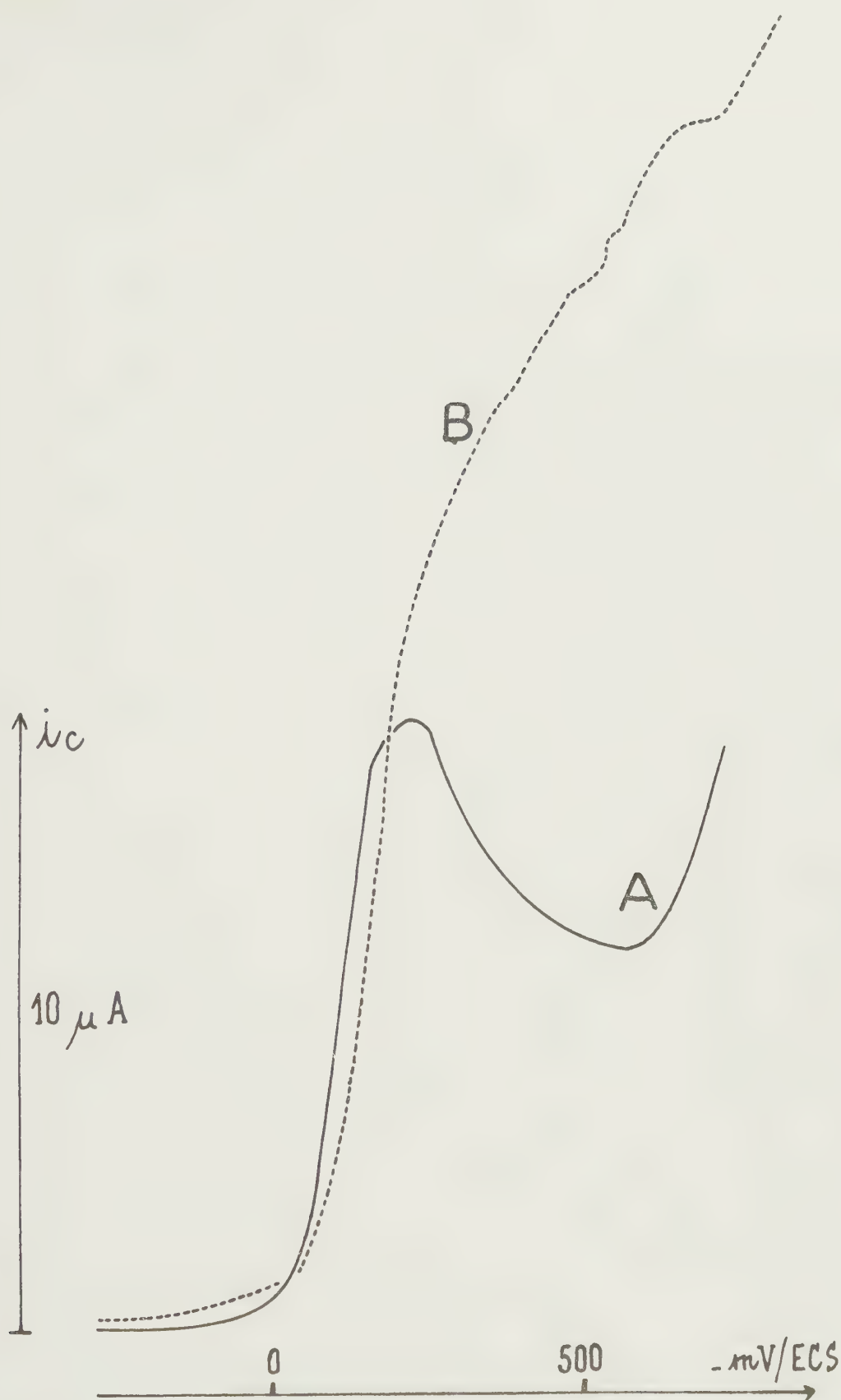


Figure 7 : Influence de la vitesse de balayage
 $Fe_2O_3 \propto 50 \%$ $NaClO_4 M$ $pH=1$

A) 15 mV/mn
 B) 150 mV/mn

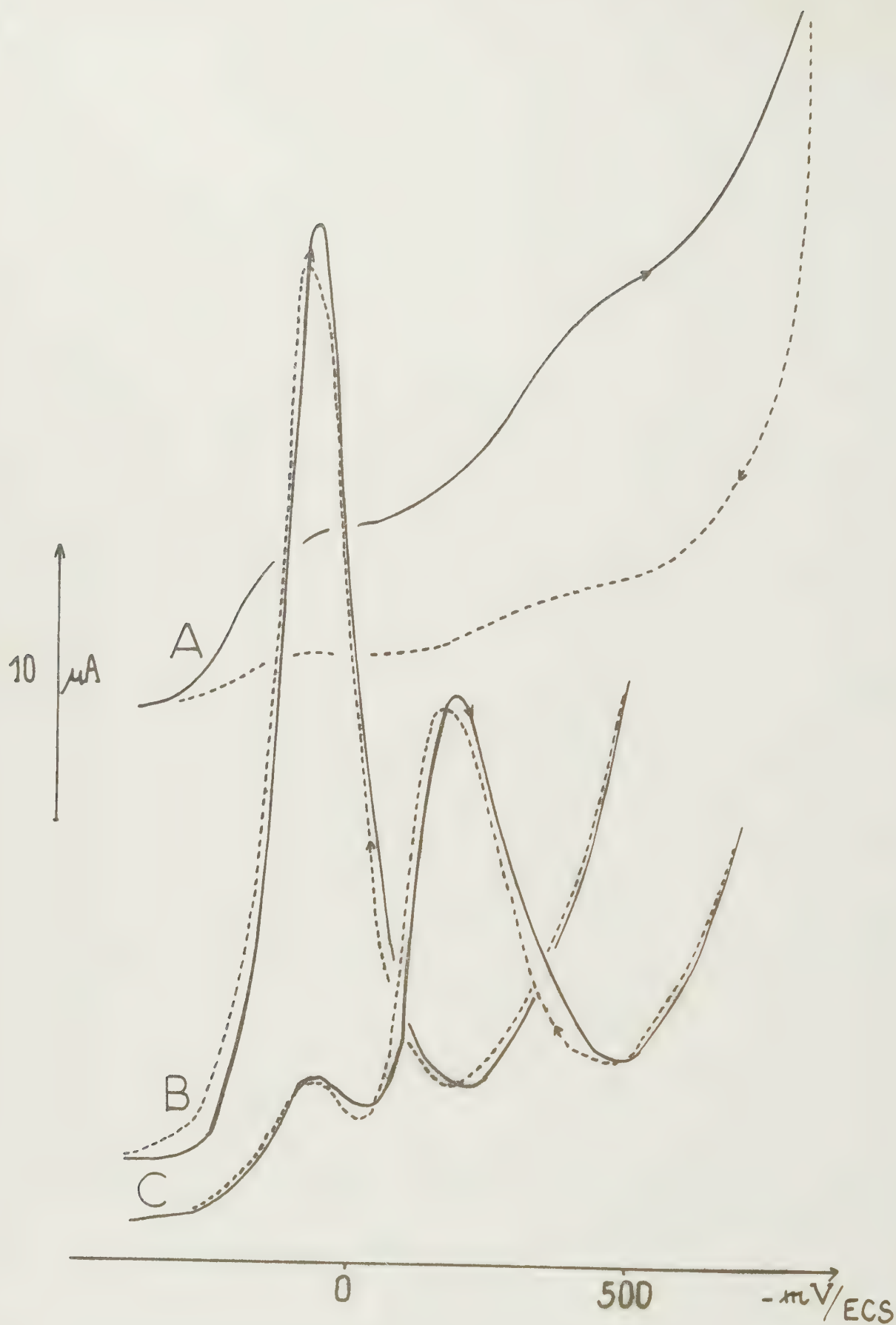


Figure 8 : Courbes aller et retour
 $HClO_4 N$ 60 mV/mn

A) $Fe_2O_3 \gamma$ 30 %

B) Fe_3O_4 50 %

C) FeO 50 %

tée (figure 7), c'est-à-dire en chronoampérométrie linéaire.

c) Courbe en balayage retour

Si nous inversons le sens du balayage de façon à obtenir une courbe retour, nous remarquons encore une différence de comportement entre les deux types d'oxydes. Pour $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ et γ , le signal retour est fortement atténué. Le phénomène est attribuable à un épuisement des espèces électroactives à la surface de l'électrode. Pour Fe_3O_4 et Fe_{1-x}O , l'allure retour est quasi identique à celle de la courbe aller (figure 8). Ce phénomène n'est pas sans rappeler certaines courbes de passivation des métaux. Malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pu mettre en évidence un signal de réoxydation pouvant impliquer la destruction électrochimique d'une couche passivante. Une réduction à des potentiels supérieurs à $-1,1 \text{ V/ECS}$ permet d'obtenir sur la courbe retour un pic de réoxydation attribuable à une couche de Fe^0 . Sa formation n'apparaît pas directement sur la courbe aller du fait de l'importante réduction des ions H^+ . L'importance de ce pic est grossièrement proportionnelle au temps de séjour au potentiel de réduction signalé. Ce traitement brutal ne fait pas disparaître les pics retour particuliers aux oxydes Fe_3O_4 et Fe_{1-x}O (figure 9).

b) Influence du pH

Au fur et à mesure que le pH de l'électrolyte support augmente, nous remarquons (figure 10) :

- que la hauteur du pic et, de façon générale, l'intensité de la réponse, diminuent. Pour des pH supérieurs à 4, les courbes deviennent inexploitable

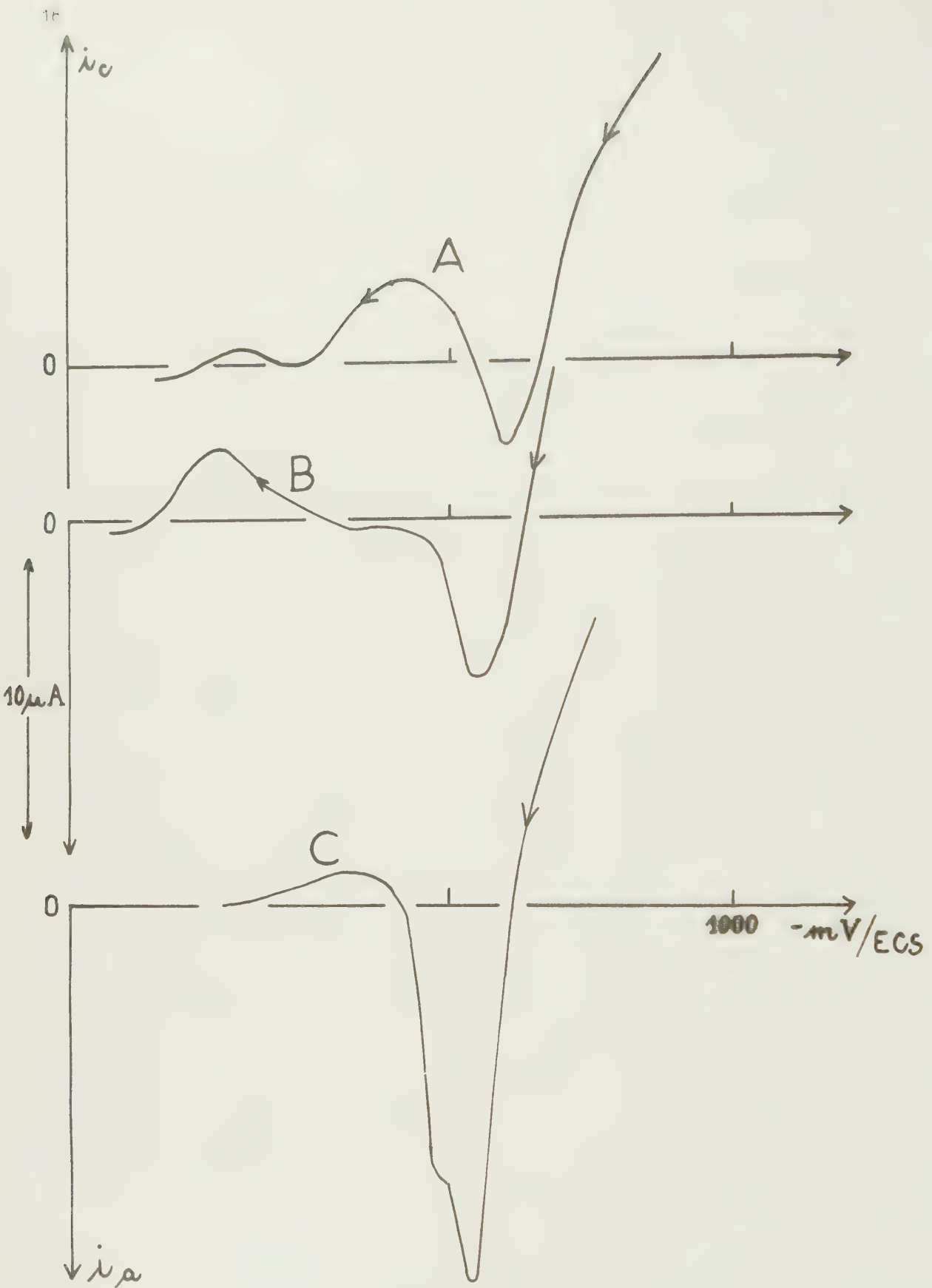


Figure 9 : Retour après séjour de 30 secondes à $-1,1 V/ECS$
 $NaCl$ $pH=2$ $150 mV/mn$

A) $Fe_{1-x}O$

B) Fe_3O_4

C) Solution de Fe^{II} M/500

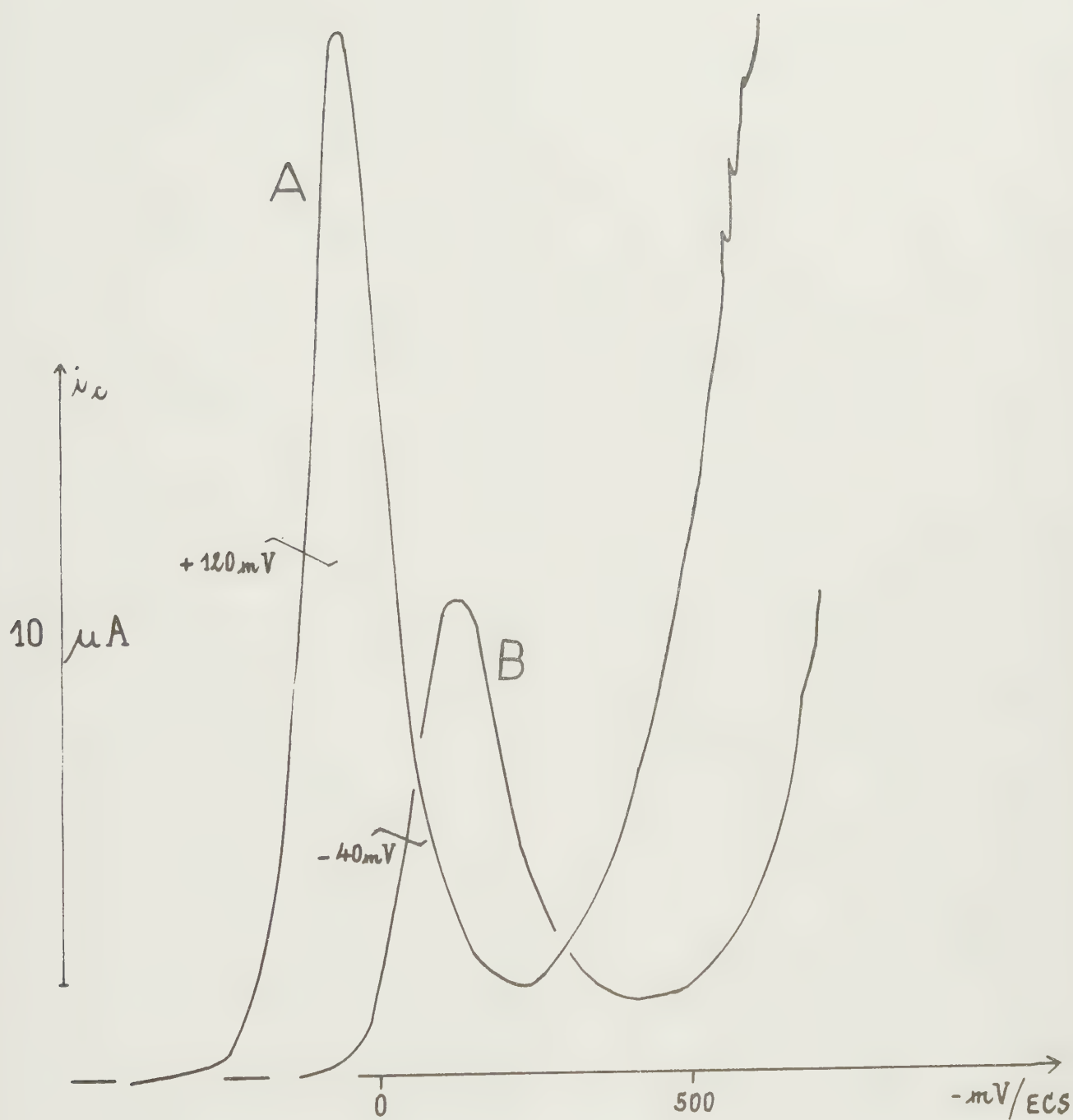


Figure 10 : Influence du pH
 Fe_3O_4 50 % 60 mV/mn
 A) HClO_4 N pH=0
 B) NaClO_4 M pH=2

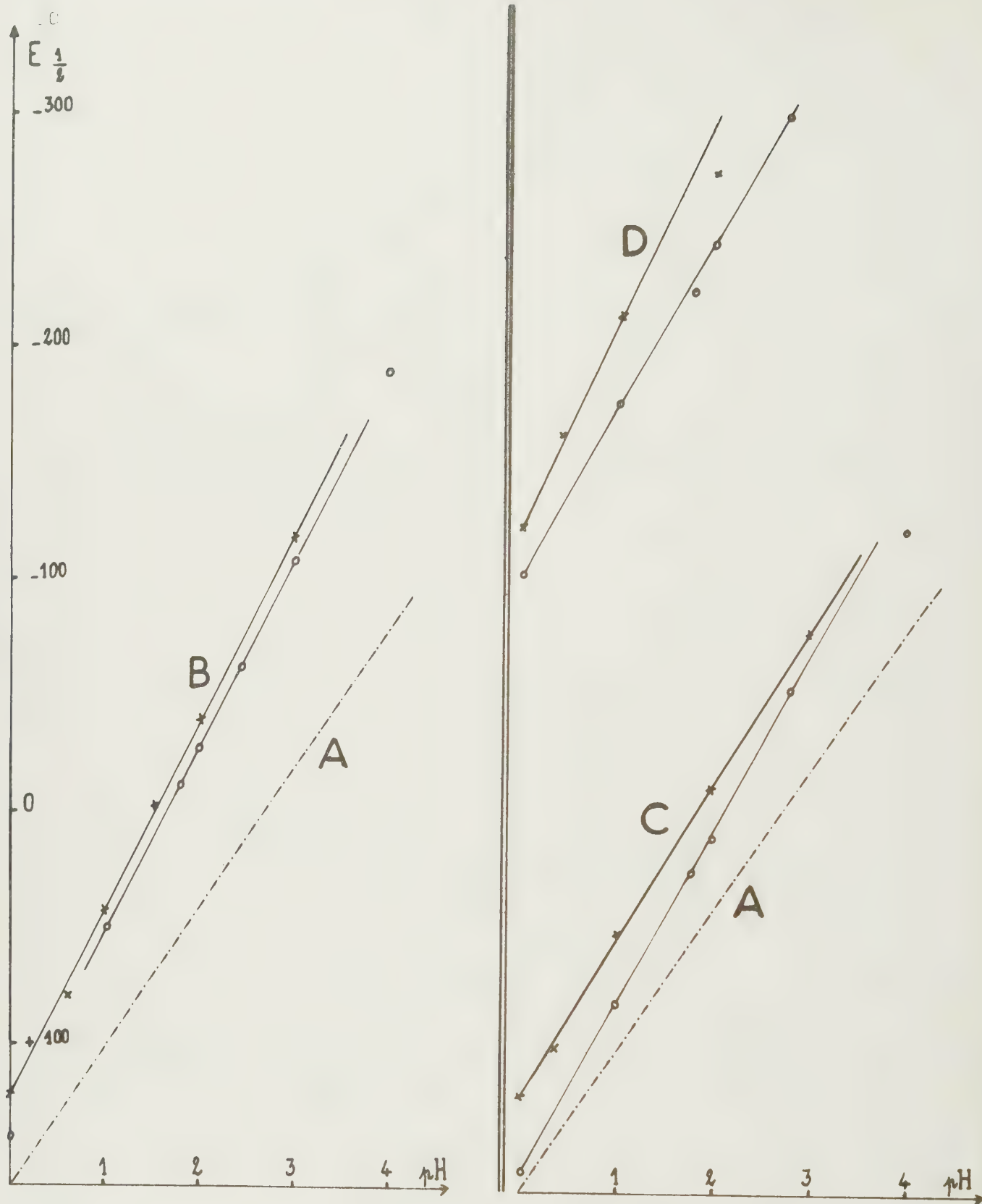


Figure 11 : $E_{1/2} = 6$ pH

- A) $\Delta E = -0,06$ pH courbe théorique
- B) $\Delta E_{1/2}$ de Fe_3O_4
- C) $\Delta E_{1/2}$ 1er pic de Fe_{1-x}O
- D) $\Delta E_{1/2}$ 2ème pic de Fe_{1-x}O

— que le potentiel de 1/2 pic se déplace vers des potentiels plus négatifs (figure 11). La variation semble pouvoir s'exprimer par la relation $\Delta E = -0,080 \text{ pH}$.

e) Etude potentiostatique

Si au cours d'un tracé nous arrêtons l'évolution en potentiel pour rester à une valeur fixe, nous constatons pour les électrodes impliquant $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ ou γ une chute de l'intensité en fonction du temps. La reprise du balayage montre un signal atténué, ce qui s'accorde avec les courbes en balayage lent. Par contre, pour les électrodes à base de Fe_3O_4 ou Fe_{1-x}O , la même expérience montre (figure 12) que l'intensité ne chute que très légèrement en fonction du temps, la reprise du balayage redonne l'allure de la courbe potentiocinétique. L'allure potentiostatique sur les courbes en retour fait apparaître les mêmes propriétés (figure 13), ce qui laisse supposer que les pics obtenus pour ces deux oxydes résulteraient d'une relation $I = f(V)$ sur la totalité de la courbe.

f) Tension sinusoïdale

Les remarques suggérées par les résultats de l'étude potentiostatique et par la forme des courbes retour imposent un tracé des courbes voltampérométriques avec tension sinusoïdale surimposée. Cet artifice électronique permet d'obtenir directement la courbe dérivée par rapport au potentiel, soit $\frac{di}{dE} = f(E)$. Ces manipulations ont pu être menées grâce à l'unité ADAPAL, complément du tiroir Tipol de la Société SOLEA. L'allure obtenue, pour les oxydes Fe_3O_4 et Fe_{1-x}O (figures 14 et 15) confirme bien la courbe dérivée d'une courbe en "cloche". A notre connaissance, ce résultat semble constituer un exemple jusqu'alors absent de la bibliographie. Nous pouvons en effet

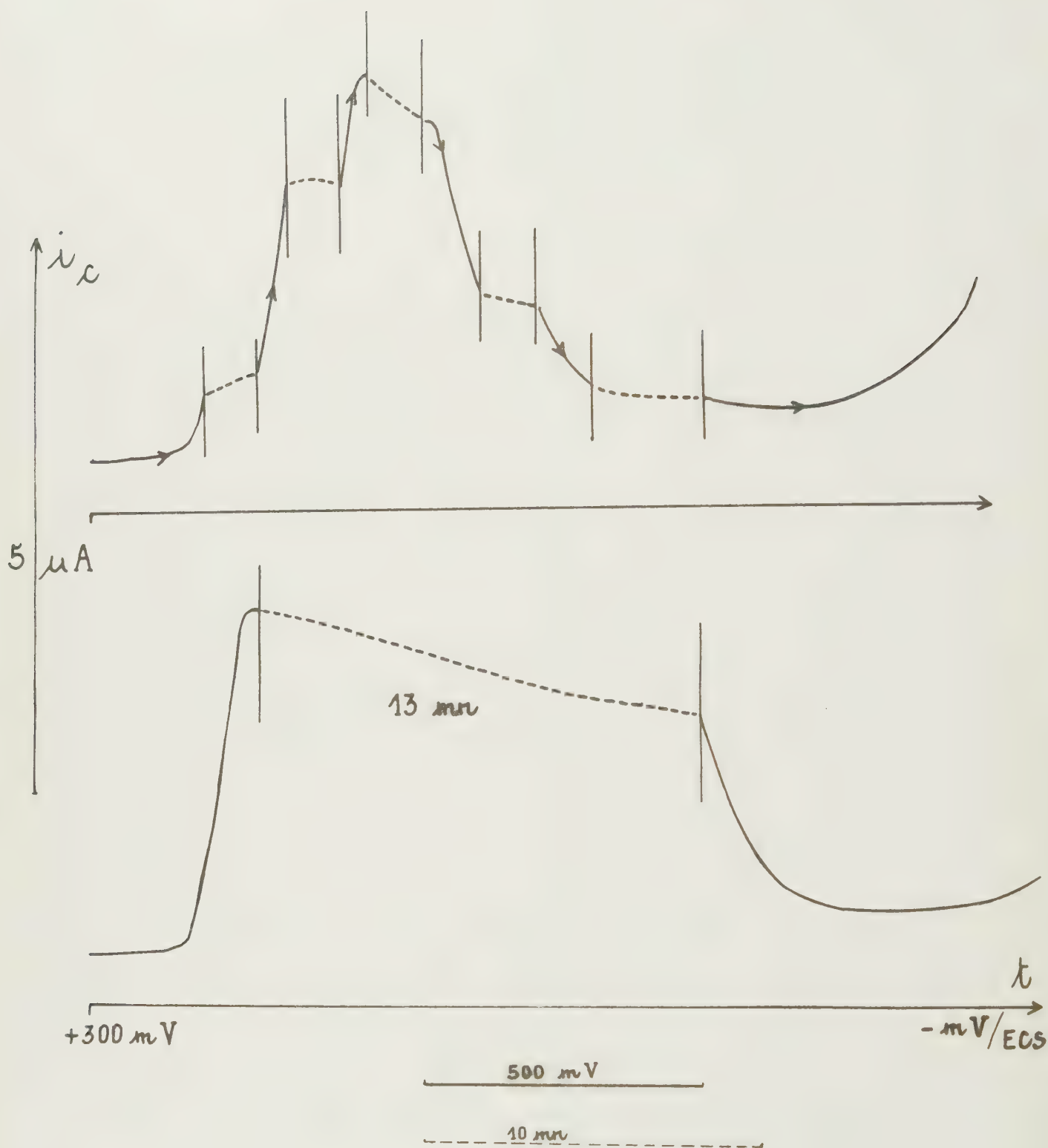


Figure 12 : Etude potentiostatique
 NaCl M pH=1 Fe_3O_4 25 %

----- $I = f(t)$

————— $I = f(V)$ 60 mV/mn (balayage aller)



Figure 13 : Etude potentiostatique
 NaCl pH=1 Fe_3O_4 25 %

----- $I = f(t)$
 ————— $I = f(V)$ 60 mV/mn (balayage retour)

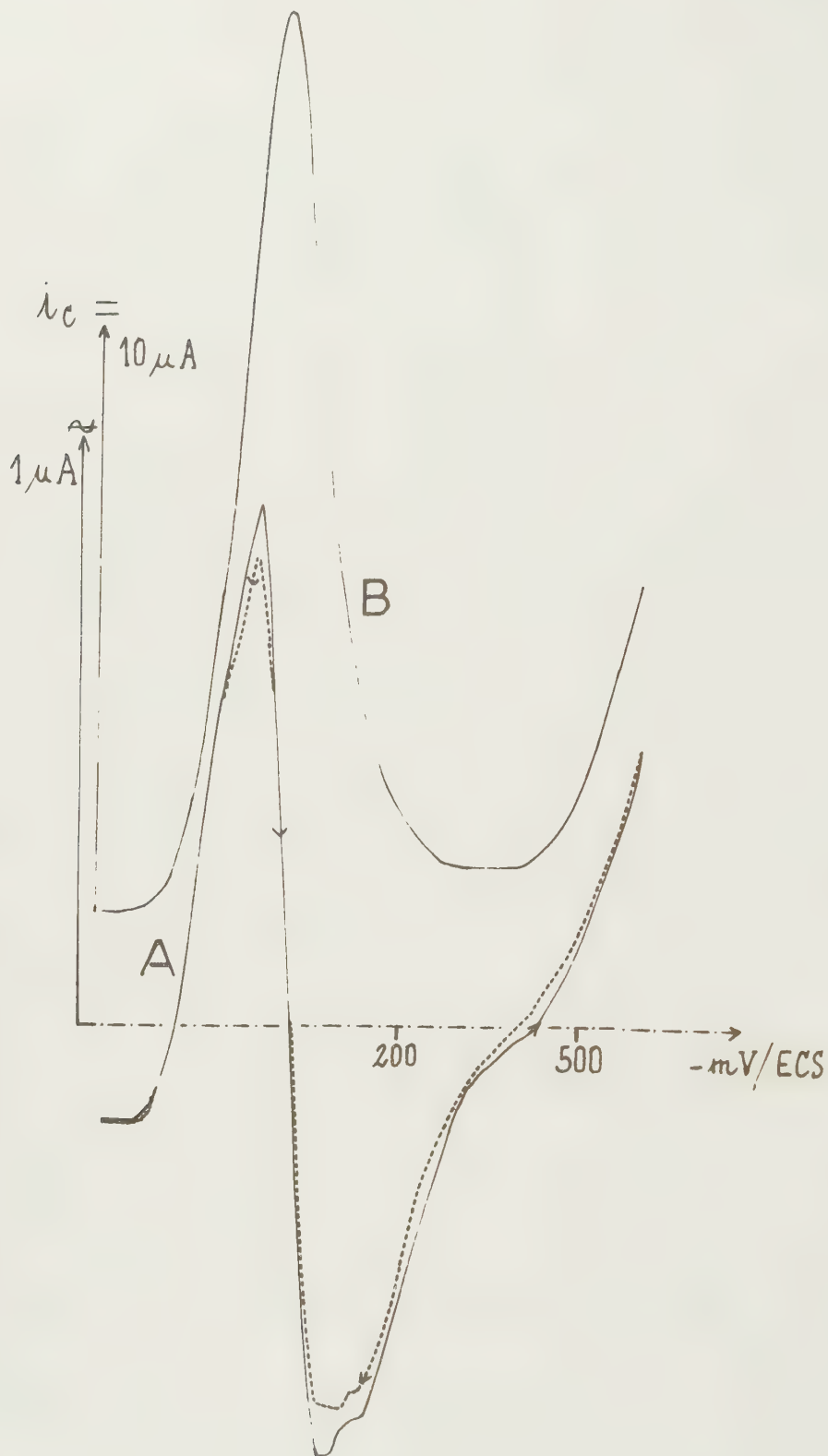


Figure 14 : Tension sinusoïdale surimposée
NaCl pH=1 60 mV/mn Fe_3O_4

- A) Voltampérométrie avec tension sinusoïdale
- . angle de déphasage -3°
 - . fréquence 20 Hz
 - . amplitude 10 mV

—— Courbe aller
----- Courbe retour

B) Courbe de référence en voltampérométrie classique

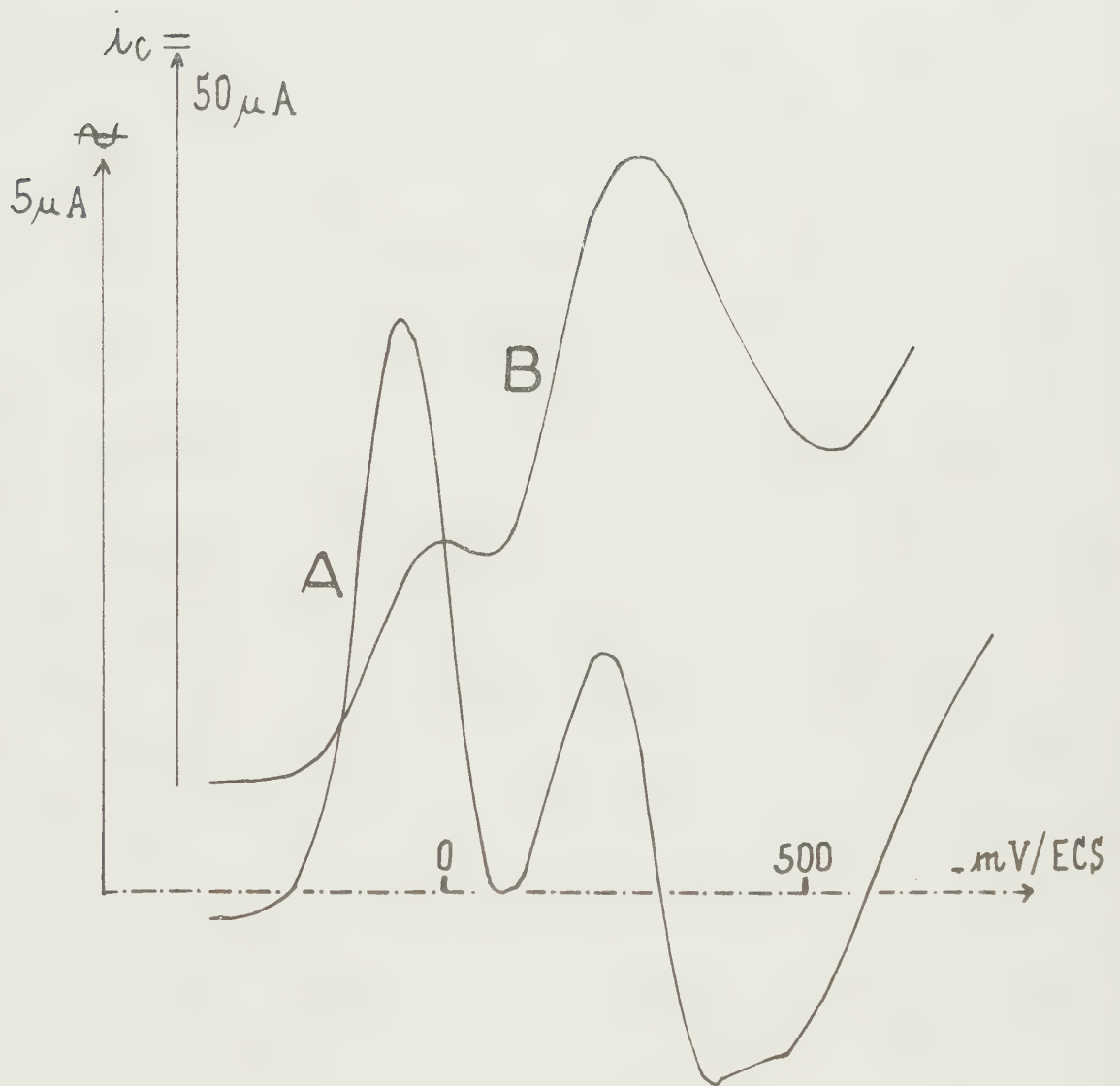


Figure 15 : Tension sinusoïdale surimposée

NaCl pH=1 60 mV/min $Fe_{1-x}O$

A) Voltampérométrie avec tension sinusoïdale surimposée

- . angle de déphasage -3°
- . fréquence 20 Hz
- . amplitude 10 mV

B) Courbe de référence en voltampérométrie classique

signaler que l'étude en tension sinusoïdale surimposée des pics de redissolution anodique des métaux conduit aussi à un pic prouvant ainsi que seule la branche initiale suit une loi $I = f(V)$. Cette remarque s'applique également pour les courbes obtenues avec $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ ou γ , puisque l'allure de vague, en voltampérométrie normale, se retrouve en tension sinusoïdale surimposée, prouvant ainsi que, rapidement, le potentiel n'est plus la variable et que, vraisemblablement, le temps et la surface de l'électrode deviennent les paramètres influant sur la valeur de l'intensité.

g) Etude logarithmique

Chaque oxyde donne au début de sa réduction une réponse d'électrode attaquable. L'étude des courbes $\log I$ en fonction de E le confirme en décrivant, pour chaque début de signal, une droite qui peut conduire à une valeur de αn . L'exploitation des courbes $I = f(V)$ ou le tracé simultané (figures 16 et 17) sur tiroir TI 20 G et TILOG 100 nous permettent de proposer les valeurs suivantes :

pour Fe_3O_4 : $0,95 < \alpha n < 1,05$

pour Fe_{1-x}O , 1er pic : $0,55 < \alpha n < 0,80$
 2ème pic : $0,75 < \alpha n < 1,1$

pour $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$: $0,60 < \alpha n < 0,70$

h) Autres paramètres

La vitesse de rotation de l'électrode est sans influence. Les courbes de réduction peuvent même être obtenues sur électrode stationnaire sans déformation importante pour des pH proches de l'unité.

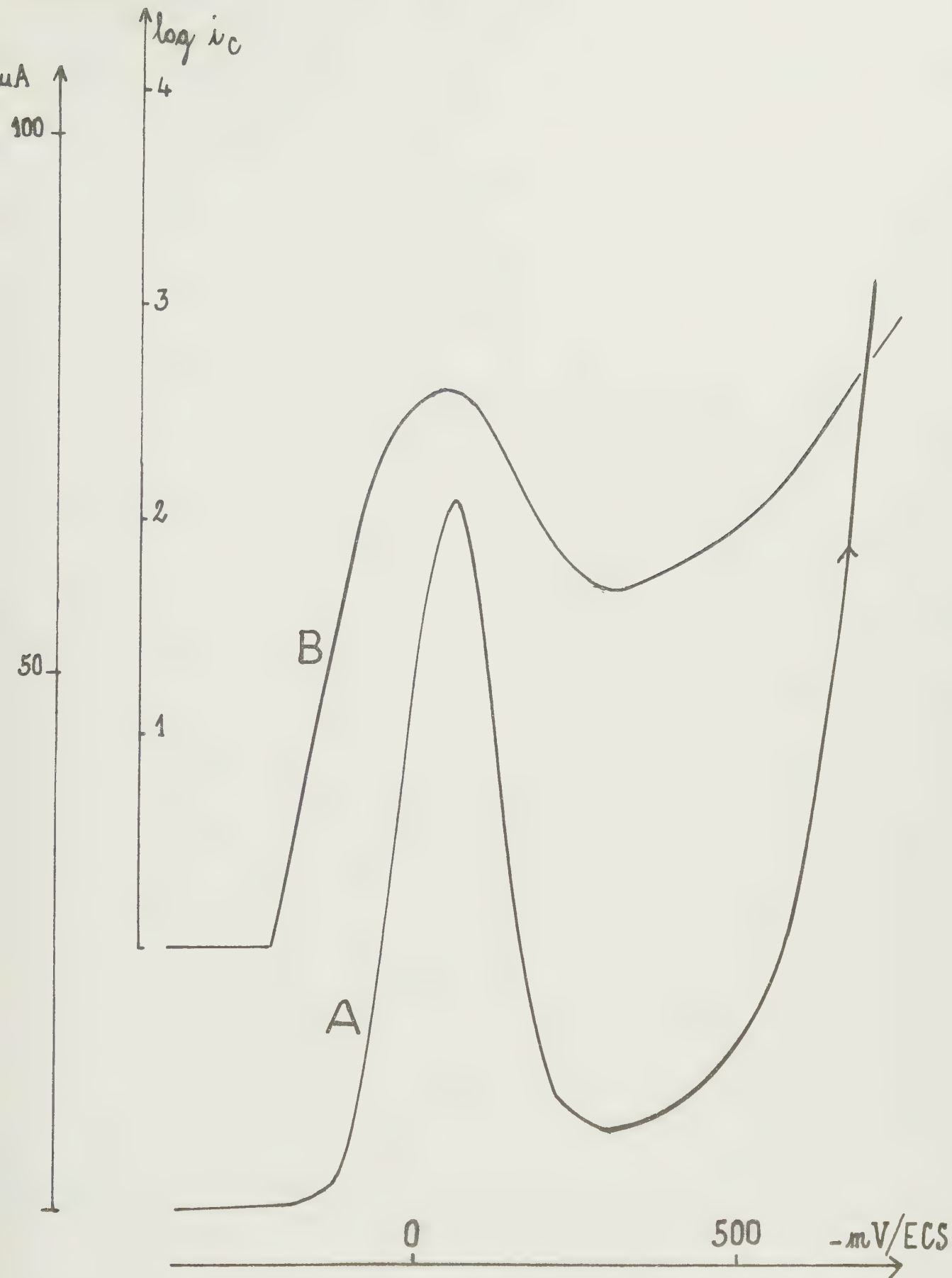


Figure 16 : NaClO_4 pH=1 50 mV/mn Fe_3O_4

Enregistrements simultanés

A) Courbe voltampérométrique de référence $I = f(V)$

B) Courbe $\log I = f(V)$

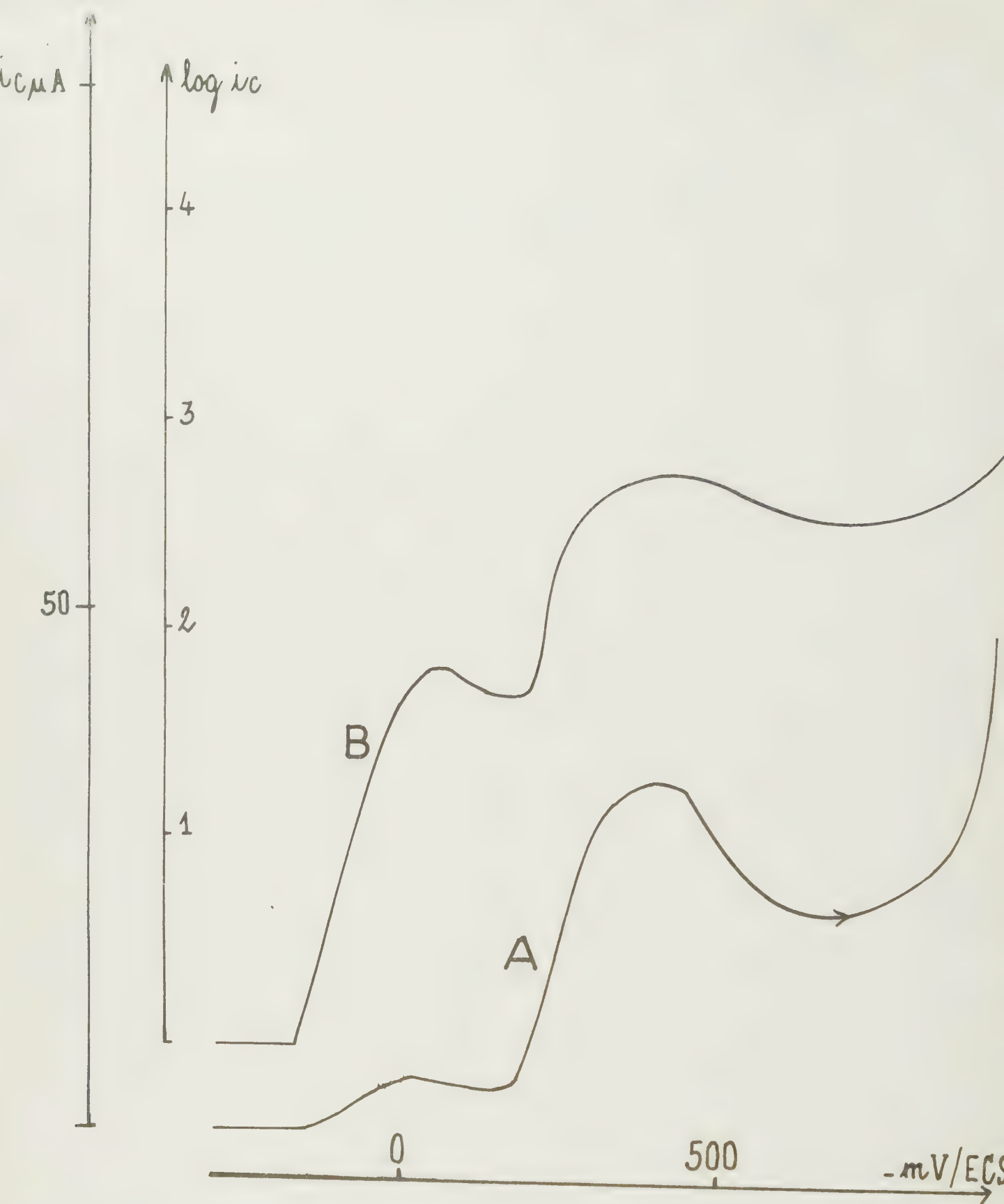


Figure 17 : $NaClO_4$ pH=1 50 mV/mn $Fe_{1-x}O$
Enregistrements simultanés

A) $I = f(V)$ courbe de référence
B) $\log I = f(V)$

La nature de l'électrolyte support n'introduit pas de fluctuation significative sur le potentiel de 1/2 pic pour les milieux sulfurique, perchlorique ou chlorhydrique. Cependant, les chlorures semblent favoriser le processus de réduction, les pics obtenus étant sensiblement plus aigus.

L'éventualité de *l'influence des ions Fe^{II}* en solution peut être recherchée en les introduisant en quantité variable dans l'électrolyte support ; il en est de même pour des *agents complexants* comme l'orthophenanthroline à pH=2,5. L'expérience montre que leur présence respective au sein de la solution n'influe ni sur le potentiel de 1/2 pic ni sur son intensité.

Influence de la pâte de graphite. Dans son domaine d'électroactivité la pâte de graphite fonctionne comme un support conducteur uniquement. Ainsi, des monocristaux de magnétite ou de protoxyde de fer ou des fils de ces oxydes obtenus par oxydation d'un fil de fer pur permettent la confection directe et sans graphite d'une électrode ; ces composés ont une conductivité suffisante pour se prêter à une étude identique. Les courbes obtenues ont la même allure. Nous constatons même pour des tracés répétés sur des fils partiellement oxydés l'évolution de la courbe de la magnétite vers la courbe du protoxyde de fer puis éventuellement la courbe de corrosion du fer métal si celui-ci subsiste au coeur du fil.

Le mode de préparation des oxydes semble aussi sans influence. Des courbes identiques sont obtenues pour des magnétites d'origine naturelle.

C. DISCUSSION

Les courbes voltampérométriques de réduction des oxydes de fer ont pu être tracées sans difficultés majeures en utilisant une technique simple. L'exploitation des résultats n'apporte pas une description du ou des processus électrochimiques, mais elle permet d'aboutir aux premières données suivantes :

La participation directe du solide est le phénomène majeur. En effet, il faut écarter pour le domaine d'acidité exploré l'hypothèse d'une simple dissolution chimique suivie de la réduction des ions hydratés ainsi formés. Cette forme de réduction impliquerait une réponse qualitative des différents oxydes identique à celle de l'ion Fe^{III} en solution. Chaque oxyde donne au début de sa réduction une réponse d'électrode attaquable, mais l'analogie ne peut être poursuivie et conduit à décrire deux types de comportement : l'allure des courbes pour les oxydes Fe_2O_3 et s'accorde avec l'hypothèse d'un épuisement de l'électrode analogue à celle que nous avons obtenue avec PbO_2 et MnO_2 en milieu acide. Il s'établirait donc une réduction dissolvante qui n'est pas sans rappeler l'action favorable bien connue d'un réducteur comme l'ion Sn^{II} dans la pratique de la dissolution chimique de l'hématite (Fe_2O_3).

Les électrodes Fe_3O_4 et Fe_{1-x}O laissent apparaître des propriétés différentes qui impliqueraient un phénomène de passivation.

L'étude potentiostatique, les courbes avec tension sinusoïdale surimposée, l'allure des courbes retour offrent la possibilité d'interpréter l'allure de pic comme la résultante d'une famille de courbes de passivation (figure 18).

L'explication théorique d'un tel phénomène ne peut être abordée qu'après une expérimentation adaptée à l'étude de ce problème particulier. Cependant, le rôle du potentiel imposé à

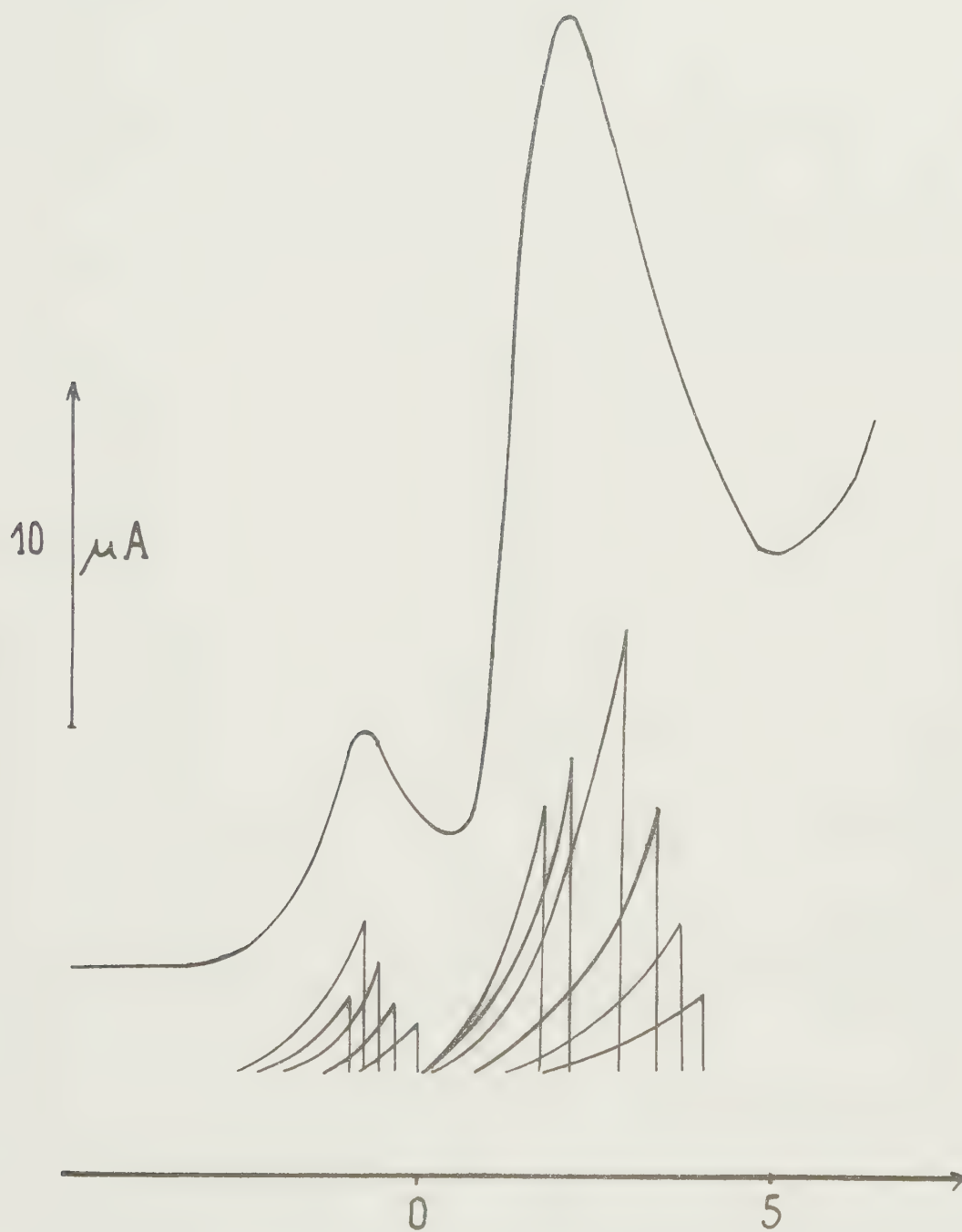


Figure 18 : Hypothèse de formation de pics à partir de la courbe expérimentale.

Fe_{1-x}O 30 % HClO_4N 150 mV/mn

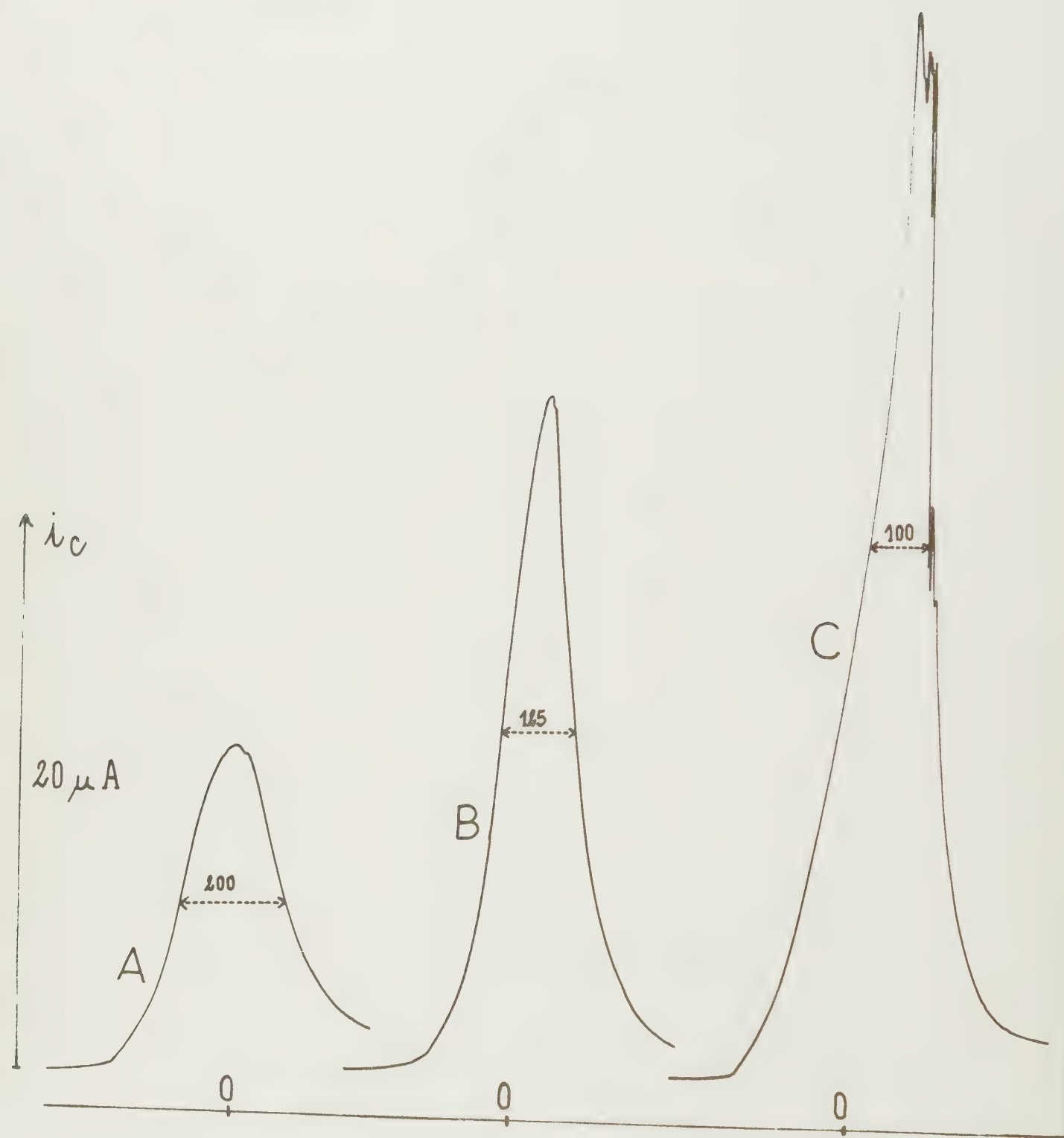


Figure 19 : Effet de la granulométrie. NaCl $\text{pH}=1$ 60 mV/min
 Fe_3O_4

- A) Oxyde finement broyé
- B) Oxyde de granulométrie importante obtenu par recristallisation prolongée
- C) Monocristal obtenu par transport

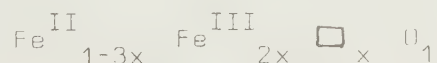
L'électrode d'oxyde apparaît comme essentiel puisque la branche descendante du pic a aussi les propriétés d'une courbe intensité-potentiel. L'hypothèse de la passivation pourrait s'appuyer sur la stabilisation à la surface à partir d'un certain potentiel d'une forme à vitesse de dissolution nulle ou très lente. Si nous admettons que les surfaces électroactives ne peuvent être rigoureusement équipotentielles du fait de la morphologie de l'électrode pâte de graphite - cristaux d'oxyde, il est donc permis d'admettre que la chute d'intensité globale obtenue peut s'étaler sur un certain domaine de potentiel.

L'influence de la granulométrie de l'oxyde arbitrairement mesurée par la largeur du pic à mi-hauteur est donnée par le groupe de courbes de la figure 19. Il apparaît que le signal très large pour des poudres finement pulvérisées se resserre lorsque les grains sont de dimension plus forte et se rapproche de la courbe élémentaire théorique imaginée (figure 18) lorsque l'échantillon traité est un monocristal. Le même phénomène est obtenu pour des granulométries différentes sur des échantillons de protoxyde de fer.

Les signaux de réduction se situent dans une gamme de potentiel où il est difficile d'envisager une autre espèce réductible que l'ion Fe^{III} . Comme nous l'avons décrit, le stade Fe^{O} qui suppose la réduction de l'ion Fe^{II} n'est atteint que pour des valeurs plus élevées.

De plus, la comparaison des courbes relatives à la réduction de différents protoxydes de fer Fe_{1-x}O est rendue possible du fait de la reproductibilité des réponses des électrodes pour des paramètres d'expérimentation identiques.

L'écart à la stoechiométrie du protoxyde de fer, dû à un déficit de fer, s'exprime en première approximation par la formule Fe_{1-x}O , soit d'une façon plus explicite :



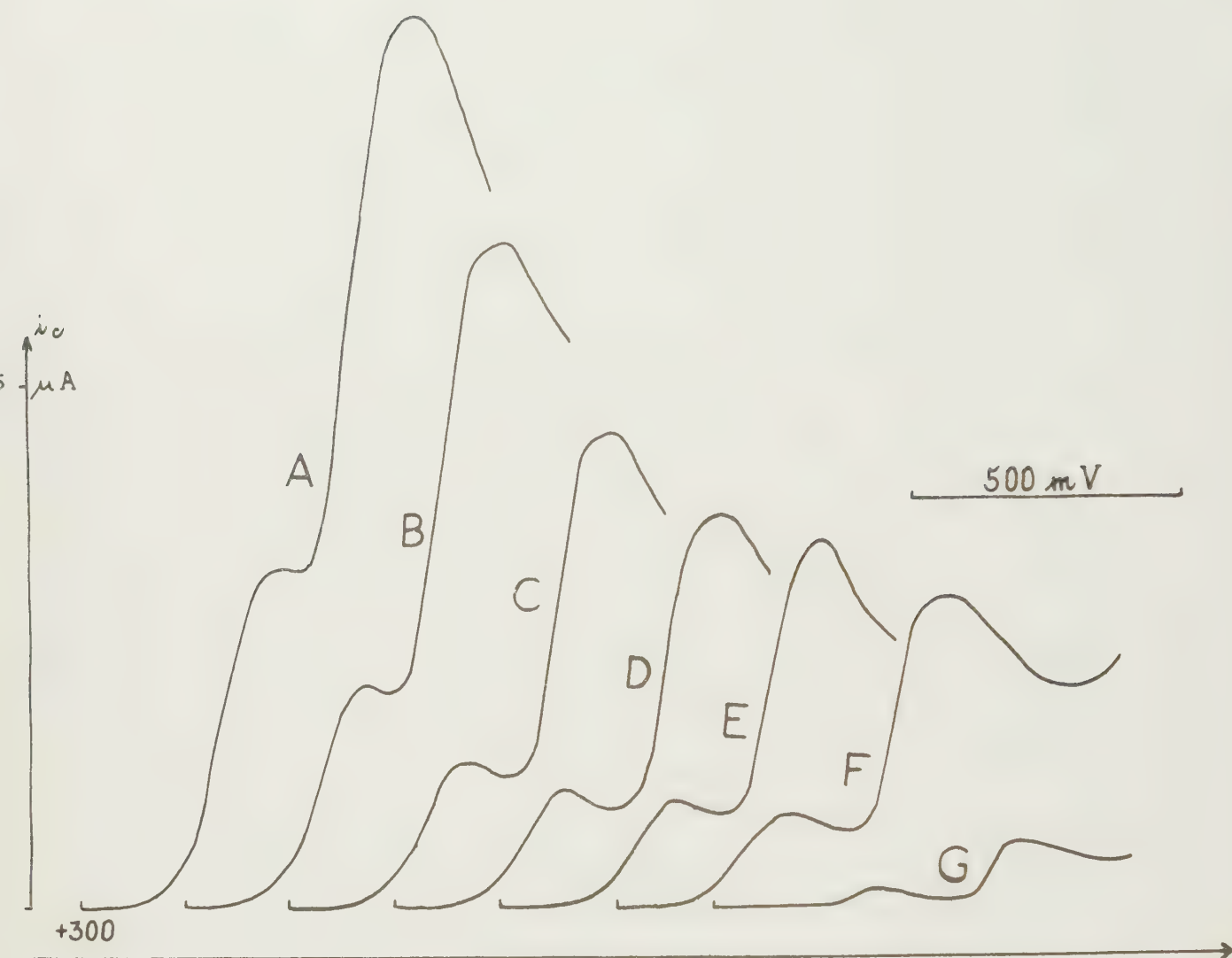


Figure 20 : Influence de la non stoechiométrie de Fe_{1-x}O . NaClO_4 pH=1 60 mV/min.
Potentiel initial +300 mV/ECS. Courbes décalées.

- A) $\text{Fe}_{0,895}\text{O}$
- B) $\text{Fe}_{0,903}\text{O}$
- C) $\text{Fe}_{0,921}\text{O}$
- D) $\text{Fe}_{0,937}\text{O}$
- E) $\text{Fe}_{0,945}\text{O}$
- F) $\text{Fe}_{0,950}\text{O}$
- G) $\text{Fe}_{0,991}\text{O}$ (oxyde préparé sous pression)

représente les lacunes.

Les courbes de réduction de différents protoxydes (figure 20) de fer choisis de façon à couvrir le domaine d'existence nous permettent d'affirmer que l'intensité des pics décroît avec x , paramètre directement lié à la teneur en Fe^{III} , et confirment ainsi l'attribution des signaux à la réduction de cet ion.

L'étude voltampérométrique ne semble pas permettre une meilleure approche du processus de réduction. Un complément important doit être apporté par l'étude des espèces passant en solution au cours de la réduction électrochimique.

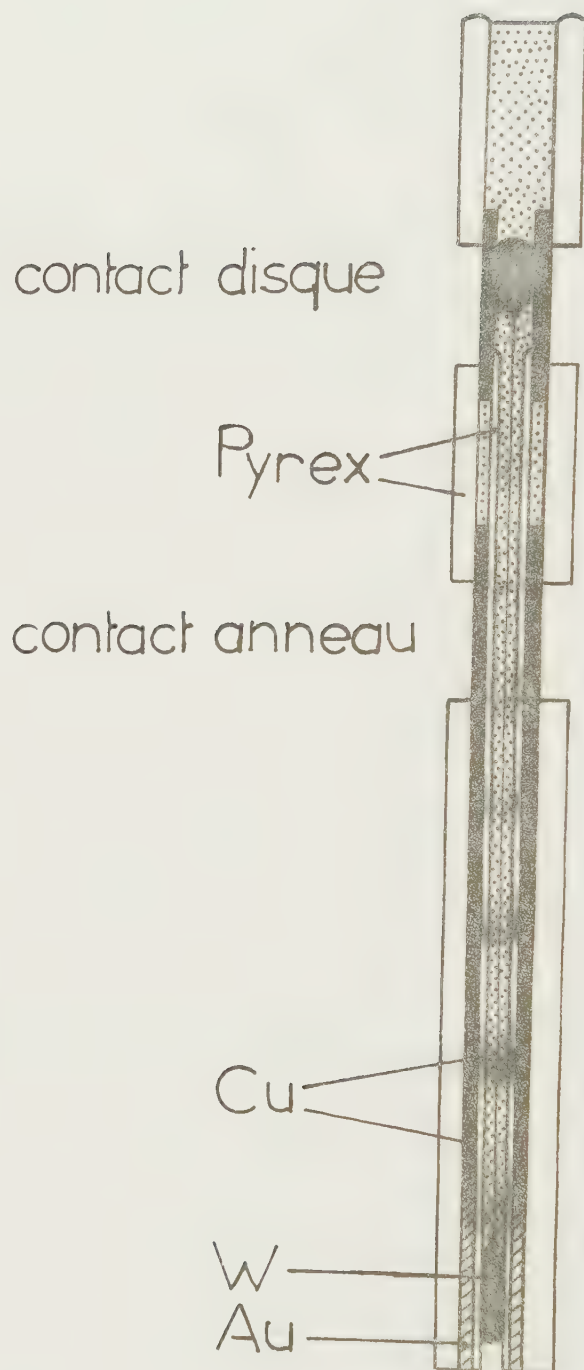


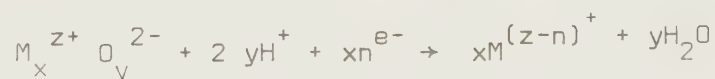
Figure 21 : Electrode disque-anneau

CHAPITRE II

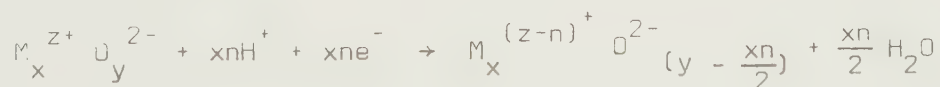
ETUDE DES ESPECES PASSANT EN SOLUTION AU COURS DE LA REDUCTION ELECTROCHIMIQUE

A. INTRODUCTION

D'une façon théorique, la réduction électrochimique d'un oxyde cristallisé impose un échange d'ions avec la solution. Un premier processus élémentaire peut se résumer par l'équation :



celui-ci provoque la destruction totale du cristal avec passage en solution des cations sous leur forme réduite. A l'opposé, un deuxième cas théorique peut être décrit par la réaction électrochimique :



dans ce cas il y a formation d'un oxyde inférieur. Une partie seulement des ions O^{2-} passe à l'état de molécule d'eau. Une série d'équations intermédiaires pourrait être décrite de la même façon entre ces deux cas limites, en particulier si nous

supposons la formation de composés hydroxylés. Les courbes voltampérométriques obtenues avec les oxydes purs ne permettent pas de choisir parmi ces réactions simples. L'hypothèse d'une réduction dissolvante s'accorde avec le comportement des oxydes $\text{Fe}_2\text{O}_3^\alpha$ et γ . Les oxydes Fe_3O_4 et Fe_{1-x}O laissent supposer un phénomène de passivation. Cet arrêt de réduction peut être attribué alors à la formation d'un oxyde protecteur, base du deuxième cas théorique proposé.

La connaissance de la nature du passage en solution, son importance par rapport au signal de réduction, sont donc de plus grand intérêt dans l'approche d'une explication des phénomènes observés sur les électrodes d'oxyde de fer.

Deux techniques ont été mises en concurrence :

- la méthode du disque et de l'anneau
- une étude colorimétrique en continu ;

la comparaison de leurs résultats soulèvera un nouveau problème lié à la cinétique de dissolution du solide.

B. DETECTION ELECTROCHIMIQUE DES ESPECES PASSANT EN SOLUTION

La méthode du disque et de l'anneau particulièrement développée par ALBERY, BRUCKENSTEIN et leurs collaborateurs (11) (12) offre une technique d'étude des processus électrochimiques. Le problème posé par les oxydes de fer doit représenter un cas simple d'utilisation. En effet, le but est de tester, sur l'anneau, la présence d'ions Fe^{II} ou Fe^{III} et d'obtenir les données quantitatives correspondantes au cours du tracé, sur le disque, des courbes de réduction des oxydes de fer.

1. Technologie

a) Elaboration d'une électrode disque anneau

Les impératifs géométriques créent des difficultés de construction. Pour des électrodes métalliques, la séparation isolante est généralement un tube souple en matière polymérisée engainant le disque ; le tout est serti dans un tube formant ainsi l'anneau. Les dimensions réduites de l'intervalle isolant ainsi réalisé permettent un taux de collection élevé. Dans notre cas, l'utilisation d'un disque à base de pâte de graphite impose une séparation mécaniquement résistante car elle doit permettre le maintien et le renouvellement de la pâte après chaque mesure. De ce fait, les dimensions de l'isolant restent importantes et conduisent à un rendement moins élevé. L'électrode utilisée a été construite suivant le modèle présenté sur la figure 21. L'étanchéité est obtenue par l'emploi de la résine polymérisable ARALOITE. La réalisation de la cavité recevant la pâte procède d'une manière identique à celle décrite en première partie pour la construction de l'électrode à disque tournant. L'anneau est formé par la section d'un tube d'or fin brasé sur un tube de laiton. Les contacts sont des frotteurs en charbon, solution acceptable du point de vue des parasites électriques. La position de l'électrode est assurée par deux roulements à billes et sa rotation par un moteur à vitesse variable.

b) Rendements

Par l'expression mathématique donnée par ALBERY (13) (14) une valeur de N , facteur géométrique théorique, peut être calculée. Pour les dimensions moyennes de l'électrode, soit :

$R_1 = 0,625$ mm	rayon du disque
$R_2 = 1,20$ mm	rayon interne de l'anneau
$R_3 = 1,50$ mm	rayon externe de l'anneau

N théorique prend la valeur 0,30. Ce taux maximum théorique de 30 % peut être vérifié expérimentalement : l'étude de la réoxydation de l'ion Fe^{II} formé par la réduction de l'ion Fe^{III} introduit dans l'électrolyte support nous permet de mesurer le taux de collection réel de l'électrode disque de pâte de graphite - anneau d'or.

Les premières tentatives nous ont montré une fluctuation excessive du taux de collection. Elle était principalement due à une "pollution" de l'anneau par l'huile de vaseline de la pâte de graphite au moment de la confection du disque. Cet inconvénient est fortement atténué par un polissage manuel prolongé de l'anneau à l'aide de papier "Joseph". Malgré ce traitement, il subsiste une variation de rendement ; ce phénomène est signalé par R. ADAMS (15) dans l'étude d'une électrode disque anneau entièrement en pâte de graphite. Ceci peut être attribué surtout pour une microélectrode, aux fluctuations de surface active d'une pâte de graphite et à une géométrie difficilement reproductible. Les études de MARGARIT (16) montrent une fluctuation relative de 17 % pour N théorique lorsque le rayon du disque varie de 1 %, ce qui représente pour nous un écart de 5/100 mm.

L'étude de la réduction de l'ion Fe^{III} (figure 22), tout en précisant les conditions opératoires, nous permet de chiffrer la valeur estimée moyenne de N expérimental et de l'écart type correspondant. Pour une série de 10 mesures, N moyen est de 0,23₉ et l'écart type de 0,023. Ces résultats statistiques font apparaître un écart type important mais en accord logique avec l'influence des données géométriques. Les caractéristiques de l'électrode nous ont paru cependant accep-

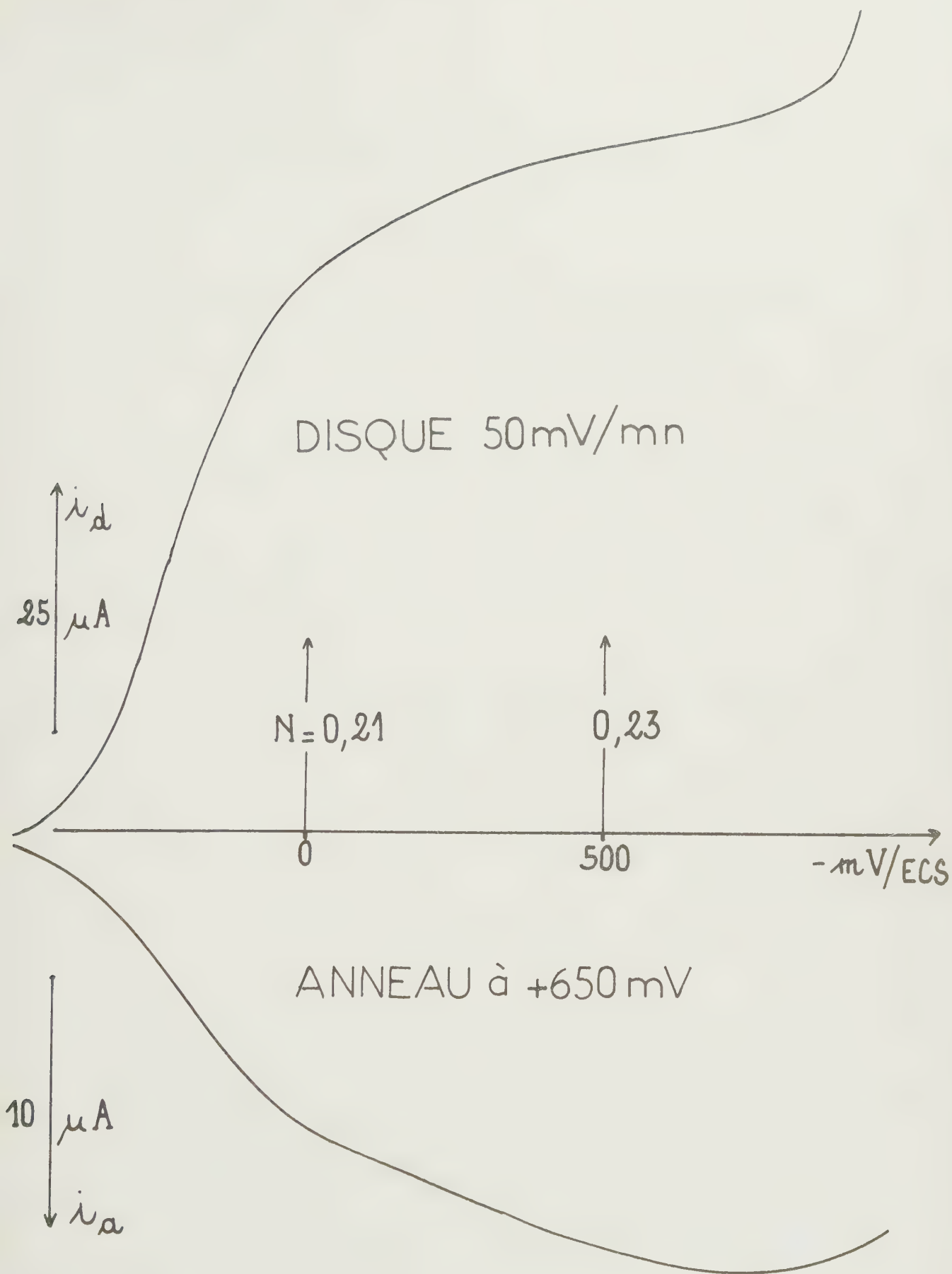


Figure 22 : Etude expérimentale sur la réduction du Fe^{III} en solution NaCl pH=1 Fe^{III} M/100
 ω 600 tours/mn
 Disque : pâte de graphite seule

tables pour entreprendre l'étude de la réduction des oxydes de fer.

2. Courbes obtenues

a) Conditions opératoires

La vitesse de rotation a été fixée à 600 t/mn. La variation de ce paramètre et ses conséquences feront l'objet d'un examen ultérieur.

L'anneau est porté à un potentiel constant choisi avec les données expérimentales du système $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ sur l'électrode d'or.

- L'ion Fe^{II} est caractérisé par sa réoxydation à :
 - + 650 mV/ECS en milieu chlorhydrique
 - + 850 mV/ECS en milieu perchlorique
- L'ion Fe^{III} a été recherché sur sa vague de réduction à 0 mV/ECS pour chacun de ces milieux.

b) Etude de la dissolution chimique

Dans la première partie, l'allure des courbes volt-ampérométriques nous amenait à conclure à une dissolution chimique quasi nulle pour les pH des solutions acides utilisées. Une des caractéristiques de l'électrode disque anneau est de se prêter à la vérification de cette hypothèse. Ainsi, nous avons recherché la présence des ions Fe^{II} et Fe^{III} lorsque le disque n'est pas assujéti à un potentiel. Nous constatons de très faibles signaux de l'ordre de quelques 1/100 μA

correspondant à une dissolution des oxydes. Ces réponses des ions Fe^{II} ou Fe^{III} ne sont même plus apparentes pour des pH au-delà de l'unité.

c) Etude du passage en solution au cours de la réduction électrochimique

1. Caractérisation du Fe^{III}

La faible réponse du Fe^{III} sur l'anneau, due à la dissolution chimique, disparaît totalement dès qu'un phénomène de réduction apparaît sur la courbe voltampérométrique du disque, quelle que soit la nature de l'oxyde ou du pH de l'électrolyte support.

2. Caractérisation du Fe^{II}

L'anneau, dans les conditions de détection de l'ion Fe^{II} , révèle un passage en solution en relation avec la réduction de l'oxyde sur le disque.

A titre d'exemples, les figures 23, 24 et 25 décrivent les phénomènes obtenus sur les oxydes Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et Fe_{1-x}O . Ces courbes caractéristiques de chaque oxyde restent comparables pour les variations de pH ou de nature d'électrolytes envisagés dans la première partie.

D'une manière qualitative, nous pouvons déjà remarquer pour les oxydes Fe_3O_4 et Fe_{1-x}O deux sorties successives d'ions Fe^{II} . Cette caractéristique permet de mieux rapprocher les comportements de ces deux oxydes. En effet, les courbes voltampérométriques montraient deux signaux de réduction bien définis pour Fe_{1-x}O alors que pour Fe_3O_4 , seul un pic n'apparaissait que véritablement. L'existence d'un deuxième signal pour cet oxyde ne pouvait qu'être supposé dans le "mur" de ré-

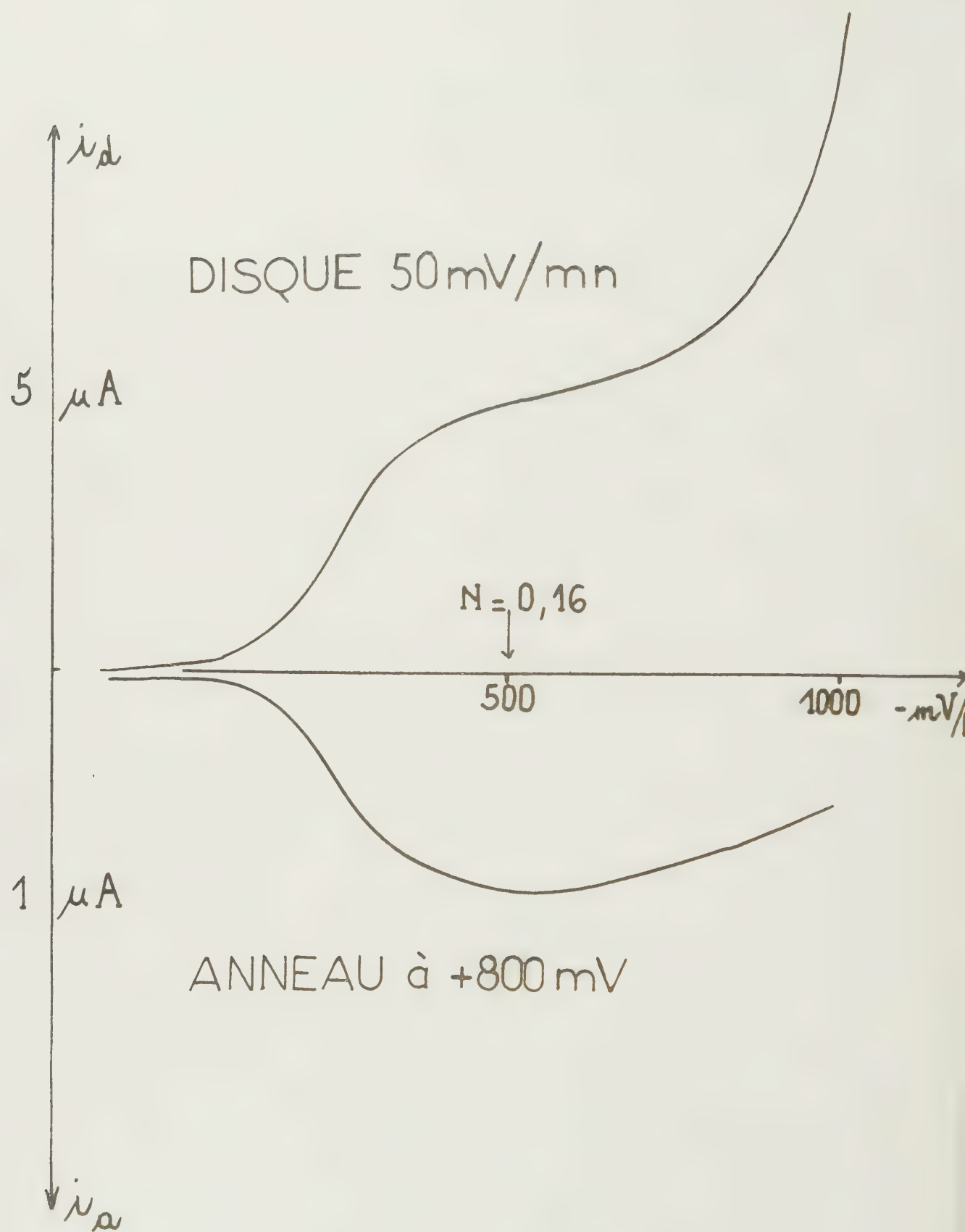


Figure 23 : Disque $Fe_2O_3\alpha$ 30 %
 $NaClO_4$ pH=2 $w = 600$ tours/mn

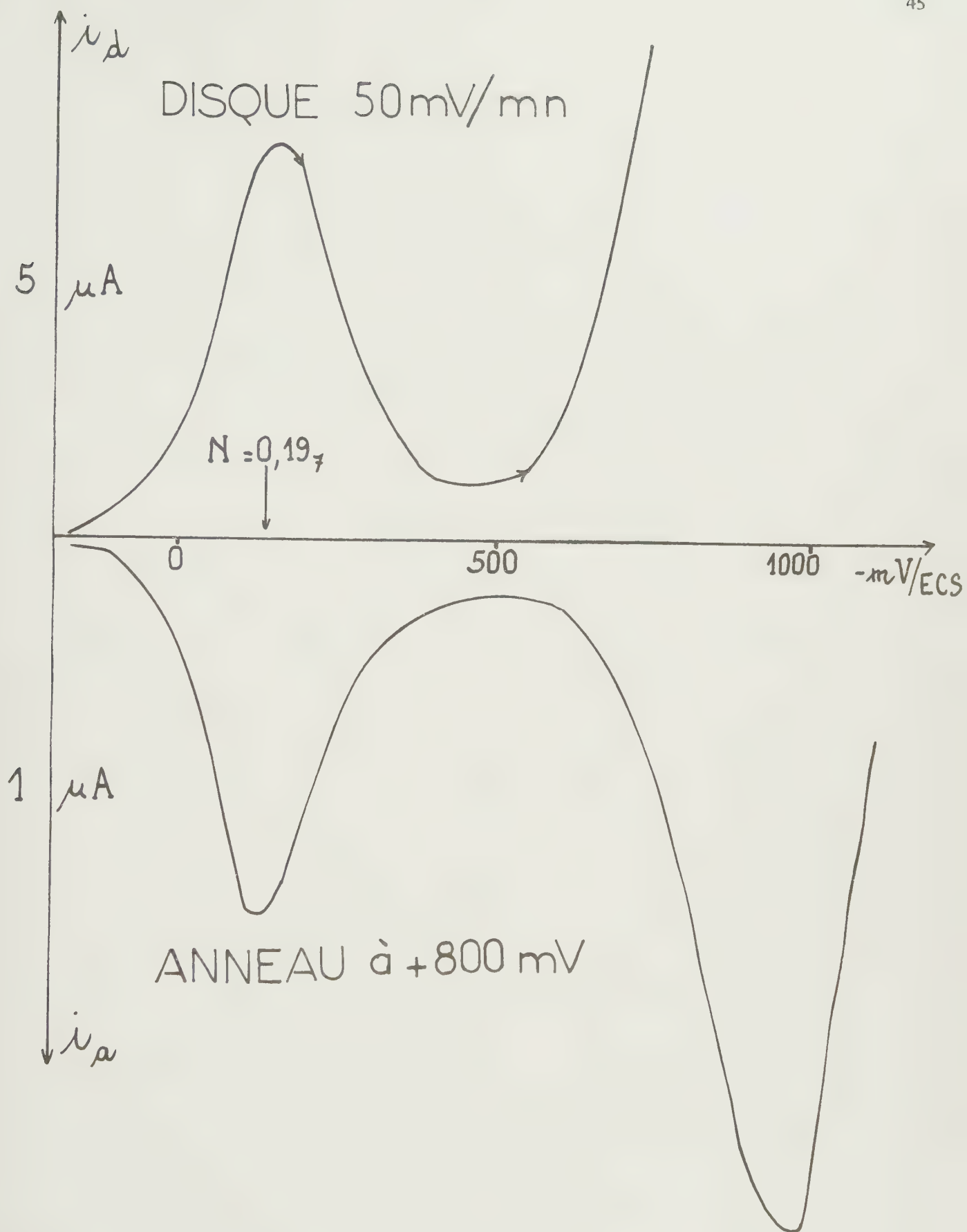


Figure 24 : Disque Fe_3O_4 50 %
 NaClO_4 M pH=2 $w=600$ tours/mn

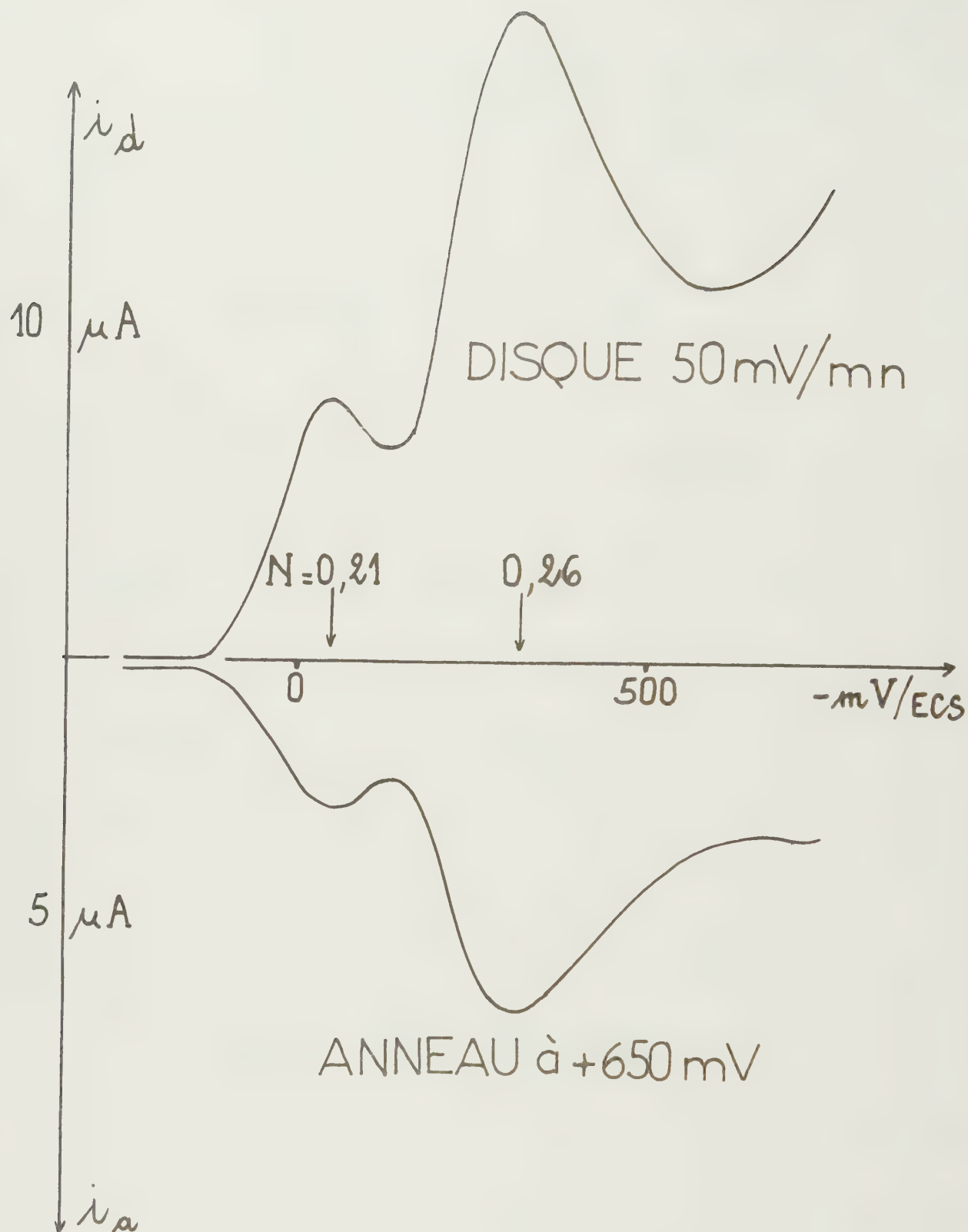


Figure 25 : Disque $Fe_{1-x}O_1$ 50 %
 NaCl pH=1,5 $w = 600\ tours/mn$

duction apparu pour des potentiels plus élevés.

Le rapport N des intensités I anneau / I disque traduit la relation entre les ions Fe^{II} détectés sur l'anneau et le nombre d'électrons engagés dans la réduction électrochimique de l'oxyde.

Pour la vitesse de rotation de 600 t/mn nous constatons que les valeurs de N , pour chacun des différents oxydes, sont proches du taux de collection expérimental de l'électrode.

Afin de contrôler cette donnée importante, nous avons cherché à mesurer le taux de collection véritable de l'électrode soumise à la réduction de l'oxyde. La figure 26 relative à une électrode de Fe_3O_4 permet de constater que N reste approximativement constant tout au long de la courbe ; il en est de même pour les autres oxydes.

Les courbes retour sur l'électrode disque anneau nous prouvent que les électrodes d'oxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ et γ subissent effectivement un appauvrissement en espèces électroactives à leur surface. Pour les oxydes Fe_3O_4 et Fe_{1-x}O , l'anneau met en évidence la reprise d'un processus de réduction dans le domaine de potentiel identique à celui trouvé pour les courbes aller. La réduction en Fe^0 signalée pour les potentiels supérieurs à $-1,1$ V/ECS se traduit sur l'anneau par la formation, au retour, d'un pic supplémentaire de Fe^{II} , cet ion provenant dans ce cas de la redissolution anodique du métal (figure 27). Cette expérience est perturbée par le dégagement d'hydrogène mais se prête à un contrôle de N . En respectant le nombre d'électrons engagés par la réoxydation du fer sur le disque et du Fe^{II} sur l'anneau, le rapport des hauteurs des pics mesurés respectivement par rapport aux courbes aller permet de retrouver la valeur du taux de collection de l'électrode.

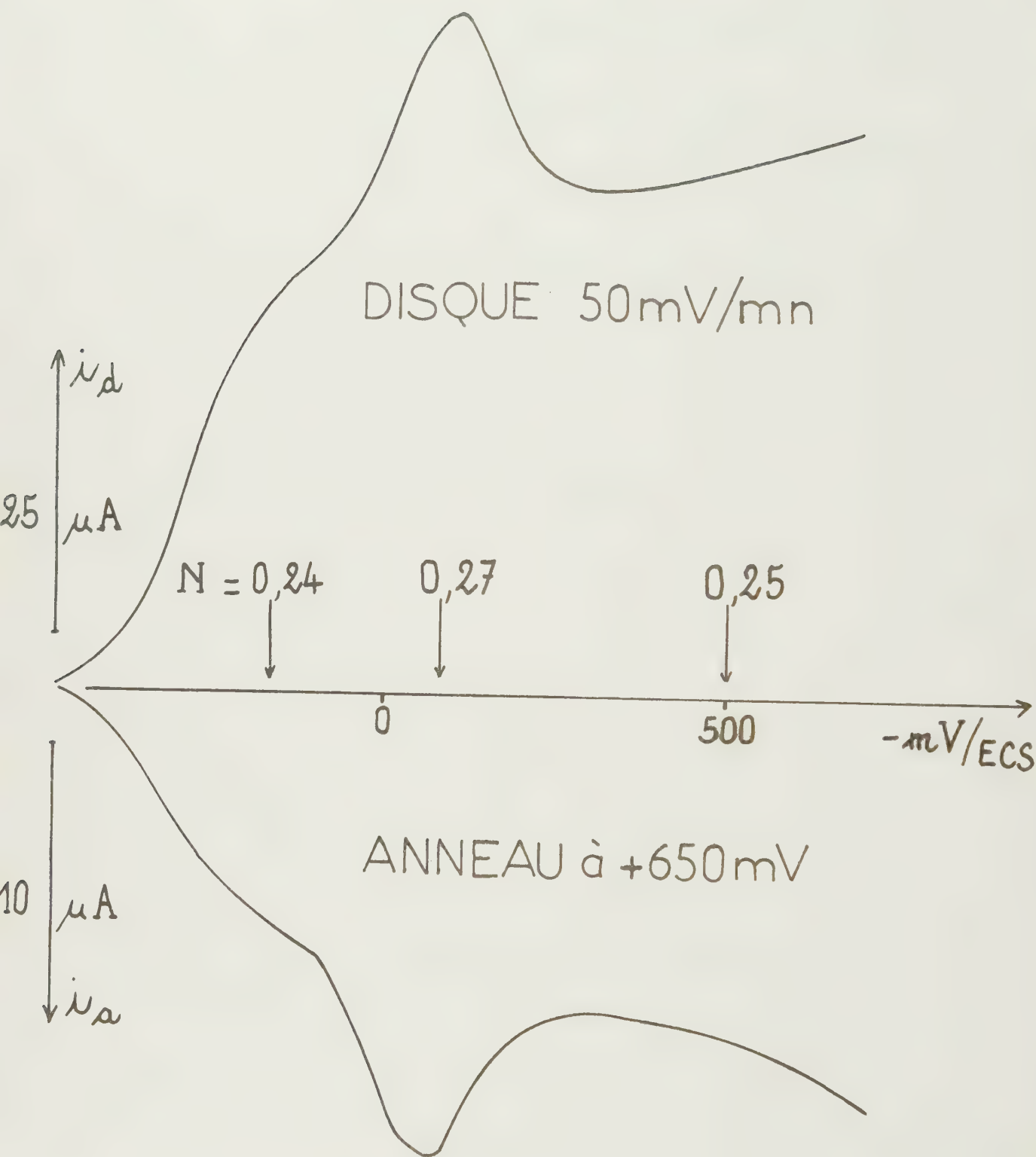


Figure 26 : Disque Fe_3O_4 50 %
 NaCl pH=1 + Fe^{III} M/100 w = 600 tours/mn

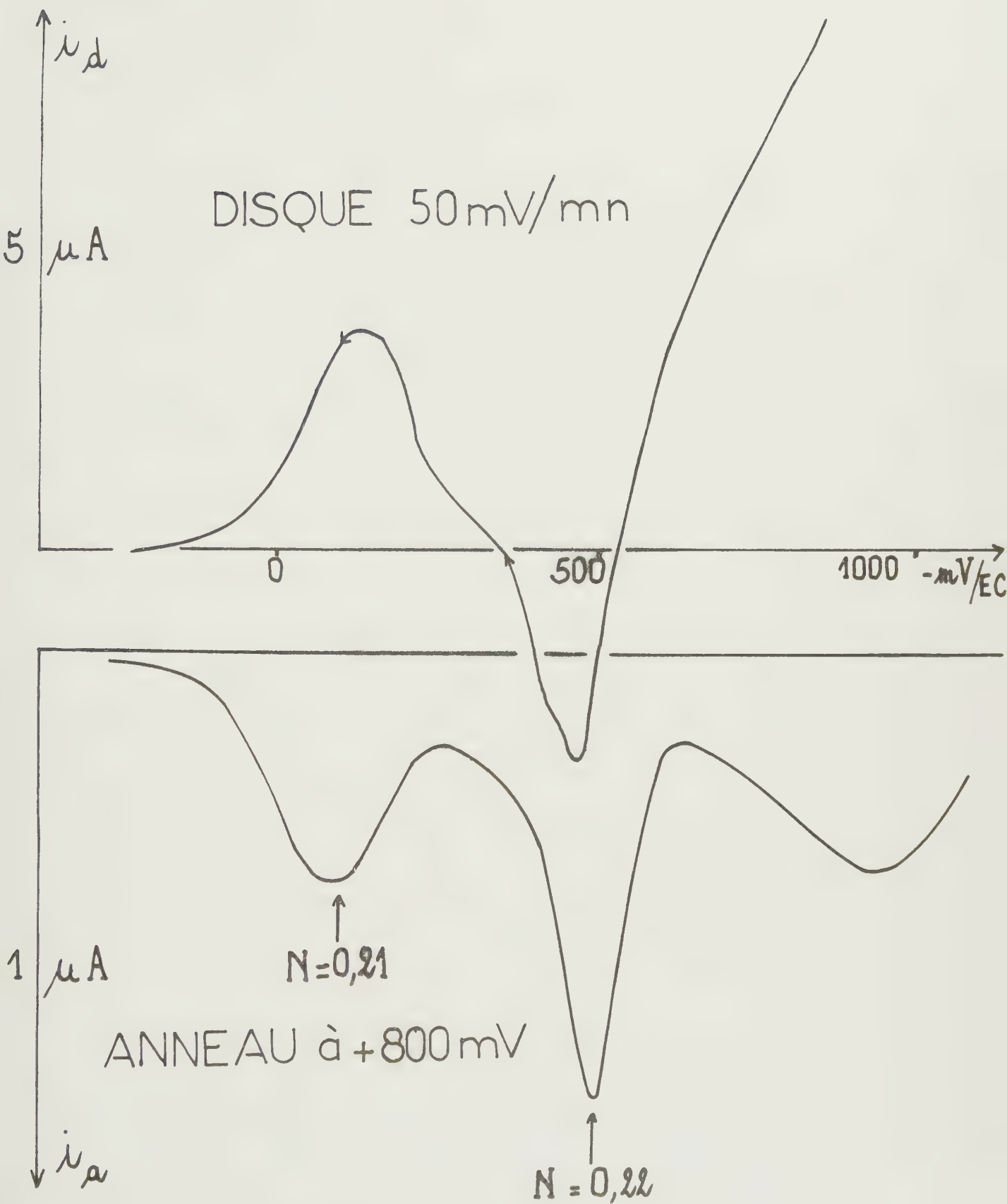


Figure 27 : Etude en balayage retour après séjour à -1,1 V/ECS
 Disque Fe_3O_4 50 % $NaClO_4$ M pH=2
 $\omega = 1000$ tours/mn

3. Influence de la vitesse de rotation

Rappelons que le paramètre n'a pas à priori d'influence sur N, taux de collection d'une électrode disque - anneau, à condition que les réactions électrochimiques ne soient pas affectées de phénomènes cinétiques. Cette donnée théorique est facilement vérifiée sur les systèmes redox connus pour leur simplicité et leur rapidité.

Une première étude de l'influence de ce paramètre sur la détection du Fe^{II} avait été entreprise dans la gamme 500 - 1200 t/mn.

Les conditions opératoires mettent à profit les propriétés apparues au cours de l'étude potentiostatique. Nous avons vu qu'à un potentiel fixe, le signal de réduction reste pratiquement constant en intensité. Le potentiel de disque est fixe et l'enregistrement trace un signal $I = f(t) \approx \text{Cte}$. Dans ces conditions, les mesures sont menées de la façon suivante : nous suivons les valeurs du courant d'anneau en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode et nous en déduisons expérimentalement les valeurs correspondantes de N. La variation très légère de N dans ce domaine de vitesse semblait attribuable à l'influence normale de l'hydrodynamique à la surface des électrodes et semblait nous permettre de retenir en première hypothèse la seule réactivité des ions Fe^{III} sans destruction totale du réseau cristallin de l'oxyde (17).

De nouvelles données dues à une expérimentation couvrant cette fois les basses vitesses de rotation nous obligent à infirmer cette conclusion. Par les variations de N en fonction de la vitesse de rotation (figure 28), nous constatons en effet que, d'une façon très marquée pour Fe_{1-x}O , moindre pour Fe_3O_4 , l'anneau détecte des teneurs en Fe^{II} de plus en plus importantes au fur et à mesure que décroît la vitesse de rotation. Il

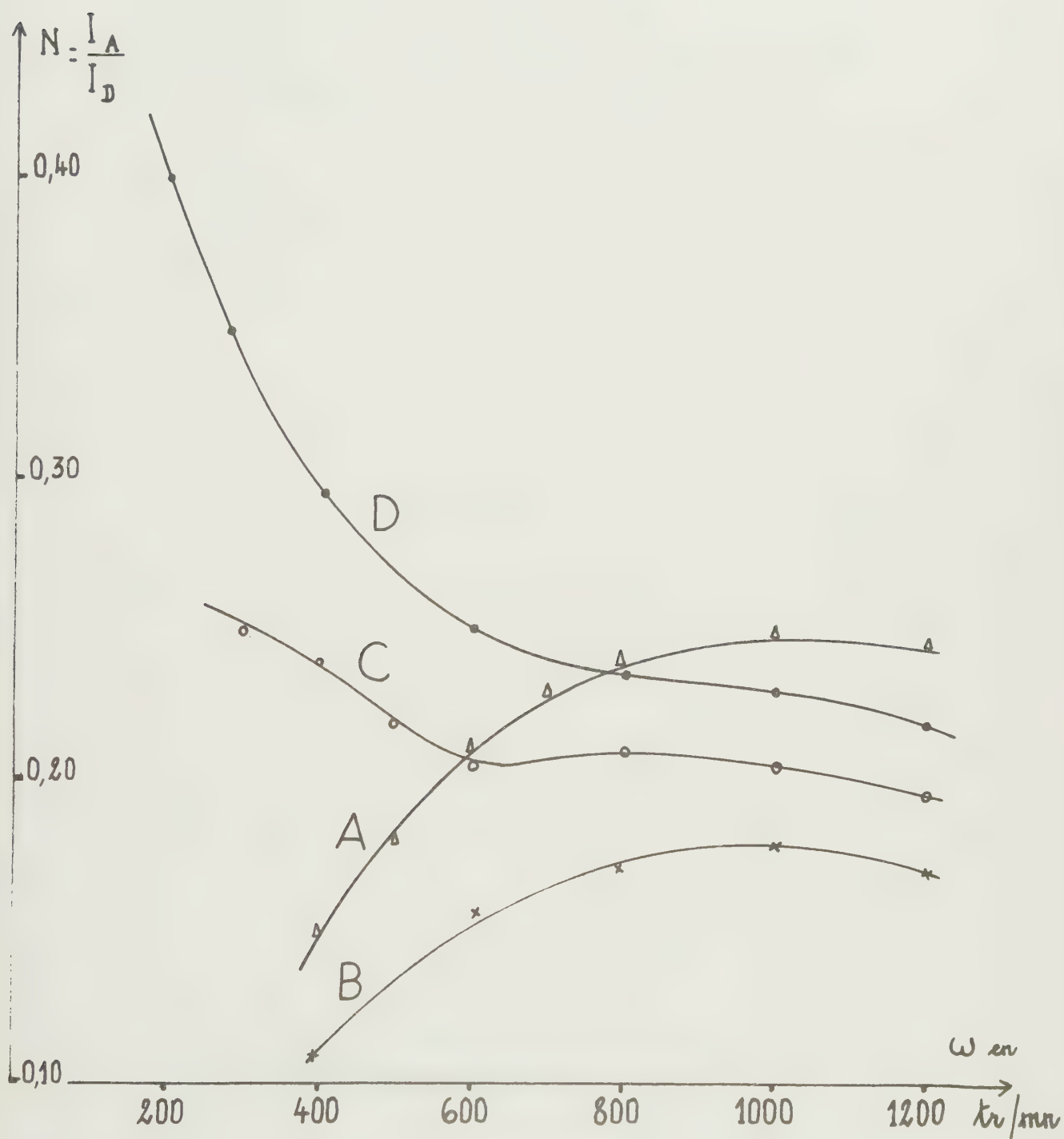


Figure 28 : Variation du facteur N avec la vitesse de rotation de l'électrode ω . Electrolyte HClO_4 $\text{pH}=1,8$

A) Fe^{III} M/100 disque pâte de graphite seule

B) Disque Fe_2O_3 30 %

C) Disque Fe_3O_4 50 %

D) Disque Fe_{1-x}O 50 %

est nécessaire de remarquer que les conditions d'écoulement doivent produire une évolution inverse, en effet l'intensité à l'anneau devrait respecter la loi $I = f w$, ce qui est effectivement le cas dans l'étude de la réduction des solutions de Fe^{III} et pour les électrodes de Fe_2O_3 . Une cinétique de dissolution semble donc se superposer au phénomène électrochimique. Cette nouvelle difficulté ne permet plus une investigation rapide et simple des espèces en solution par la technique du disque et de l'anneau. C'est pourquoi nous avons complété les résultats obtenus par cette technique par une étude colorimétrique.

C. ETUDE COLORIMETRIQUE DES ESPECES PASSANT EN SOLUTION

L'exploitation coulométrique des courbes intensité potentiel apporte une évaluation de la quantité de matière susceptible d'être mise en jeu par rapport à un processus théorique de réduction. En adaptant la surface de l'électrode et le volume de solution, il est aisé de se placer dans un domaine de concentration accessible à une mesure spectrophotométrique directe et de vérifier la valeur de l'hypothèse envisagée.

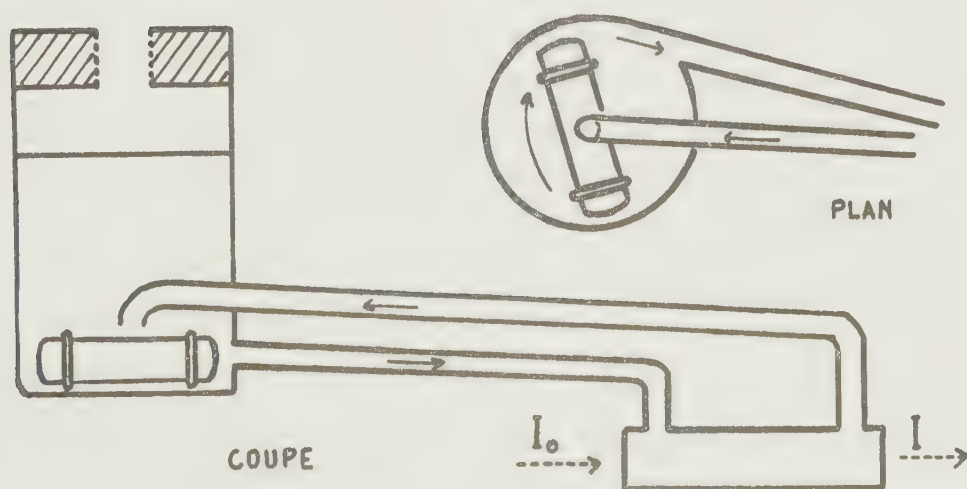
1. Technologie

A une étude fractionnée de la solution technique nous pouvions envisager sous forme de prélèvements successifs, nous avons préféré une mesure en continu, ce procédé ayant l'avantage de suivre directement l'évolution de la densité optique en relation avec la courbe de réduction électrolytique.

Nous avons donc suivi au cours du tracé des courbes $I = f(E)$ la concentration de Fe^{II} par spectrophotométrie en présence d'orthophénantroline. La technologie reprend l'appareillage décrit au cours d'un travail précédent concernant l'étude du dosage coulométrique de trace de Fe^{II} à point final colorimétrique (18). Nous en redécrivons les éléments.

Partie colorimétrie. L'appareillage se compose d'un spectrophotomètre BECKMAN, modèle DB-GT associé à un enregistreur BECKMAN 10 pouces à réponse linéaire ou logarithmique. Le compartiment de mesure reçoit une cuve à circulation de 4 cm de longueur optique. Les deux orifices latéraux sont reliés par des tubulures en verre à la cellule d'électrolyse. Celle-ci est cylindrique et porte également deux orifices : l'un central pour l'arrivée du liquide, l'autre tangentiel pour sa sortie. Un agitateur magnétique assure une force centrifuge suffisante à une circulation rapide de la solution. Le volume global de solution est de l'ordre de 60 ml.

Croquis de la cellule



La partie électronique est assurée, comme précédemment, par le tiroir Tipol ou l'ensemble PRT 20-2/ TI 20 G complété sur le circuit retour de l'électrode auxiliaire de l'intégrateur type IG 5 SOLEA.

Les électrodes sont :

- . une électrode auxiliaire de Pt
- . une électrode de référence

chacune dans un compartiment indépendant relié électrolytiquement par une jonction ne permettant pas la diffusion

- . une électrode pâte de graphite - oxyde, ou monocristal, montée en électrode suivant une technique développée ci-après. Du fait de la circulation de l'électrolyte, dans la majorité des cas, l'électrode de travail est placée sans inconvénient en position statique.

2. Choix des conditions de colorimétrie

Les précédents résultats et une série de tests qualitatifs ne témoignent que de la seule présence d'ions Fe^{II} dans la solution après la réduction électrochimique des oxydes de fer. Pour suivre ce cation, son complexe avec l'orthophenantroline a été retenu. Celui-ci présente une coloration très stable, indépendante de l'acidité à partir du $\text{pH}=2$, un haut coefficient d'absorption molaire et le respect de la loi de LAMBERT-BEER dans une gamme de concentrations compatibles avec notre étude. Ni le complexe, ni l'excès de complexant ne sont électroactifs dans le domaine de potentiel exploré.

Inconvénients :

- . le milieu perchlorique ne convient pas ; cet anion précipite le complexe coloré

. les meilleurs auteurs signalent de plus un retard au développement de la coloration. Cependant, une étude en cuve à circulation nous montre que l'addition brusque d'orthophenantroline à une solution de Fe^{II} provoque une réponse rapide et stable du colorimètre enregistreur. L'attente préconisée dans le mode opératoire général de la colorimétrie du fer à l'orthophenantroline semble être la conséquence d'une réduction lente du Fe^{III} par les réactifs organiques (hydroxylamine ou hydroquinone).

Longueur d'onde de travail : $5080 \text{ \AA}$ avec $\epsilon = 11\ 100$

Composition de l'électrolyte : solution de chlorure de sodium M et de chlorhydrate de phenantroline 1-10 à raison de 2 ml d'une solution à 0,5 % dans l'eau pour 50 ml, ce qui représente une concentration de l'ordre de 10^{-3} M/l .

pH ajusté à 2,5 par quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Un milieu sulfurique peut être réalisé de la même manière.

Etalonnage : l'enregistrement se fait en coordonnées logarithmiques. Le tracé obtenu est donc linéaire en densité optique et traduit directement l'évolution de la concentration. Le volume de l'électrolyte est constant, les déviations sont donc proportionnelles aux quantités de Fe^{II} apparues. Après chaque tracé, l'addition d'une quantité précise d'orthophenantroline ferreuse de concentration connue détermine, par étalonnage interne, le facteur de proportionnalité. Pratiquement, cette addition se fait à l'aide d'une seringue AGLA à vis micrométrique permettant de délivrer avec une bonne précision (meilleure que 0,5 %) des volumes de 0,1 ml. Dans ces conditions, la correction théorique de la variation de volume est très faible et peut être raisonnablement négligée.

Précision des mesures : l'appareillage utilisé accorde, suivant la notice du constructeur, une erreur relative de 0,5 % sur la densité optique enregistrée. Compte tenu des conditions d'éta-

lonnage et des enregistrements logarithmiques, nous pouvons accepter une limite de 1 % relatif. La loi de BEER-LAMBERT, appliquée au complexe orthophenantroline ferreuse nous permet de situer l'erreur absolue dans nos conditions opératoires. Ainsi une déviation de 25 mm qui représente l'ordre de grandeur de nos mesures et qui correspond à une variation de 0,1 unité de densité optique pour une épaisseur e de 4 cm, un coefficient d'absorption molaire de 11 100 nous donne une erreur absolue sur la concentration de

$$\Delta C = \frac{1}{K \cdot e} \cdot \frac{1}{10} \cdot \frac{1}{100} = \frac{1}{444 \cdot 10^5} \approx 0,2 \cdot 10^{-7} \text{ N/l}$$

soit, pour un volume de 60 ml, une erreur absolue sur la quantité de Fe^{II} de : $1,2 \cdot 10^{-9}$ M de Fe^{II} .

3. Résultats de l'étude colorimétrique

La confrontation qualitative des courbes voltampérométriques et colorimétriques confirme les résultats obtenus sur l'électrode disque anneau. En effet, à chaque signal de réduction correspond une évolution de la densité optique, paramètre direct de la concentration globale de Fe^{II} en solution. Les figures 29, 30 et 31 sont données pour exemple des courbes obtenues au cours d'explorations en potentiel sur électrodes pâte de graphite - oxyde.

En plus de leur caractère démonstratif du passage en solution, ces manipulations se prêtent à une étude quantitative. Ainsi, l'intégration continue du courant traversant la cellule nous donne accès au nombre d'électrons engagés dans le processus de réduction. C'est une mesure, par l'intermédiaire de la loi de Faraday, du nombre d'ions Fe^{III} réduits. Cette donnée très précise du fait d'un courant résiduel infime peut être relevée en tout point de la courbe voltampérométrique. D'autre part, l'é-

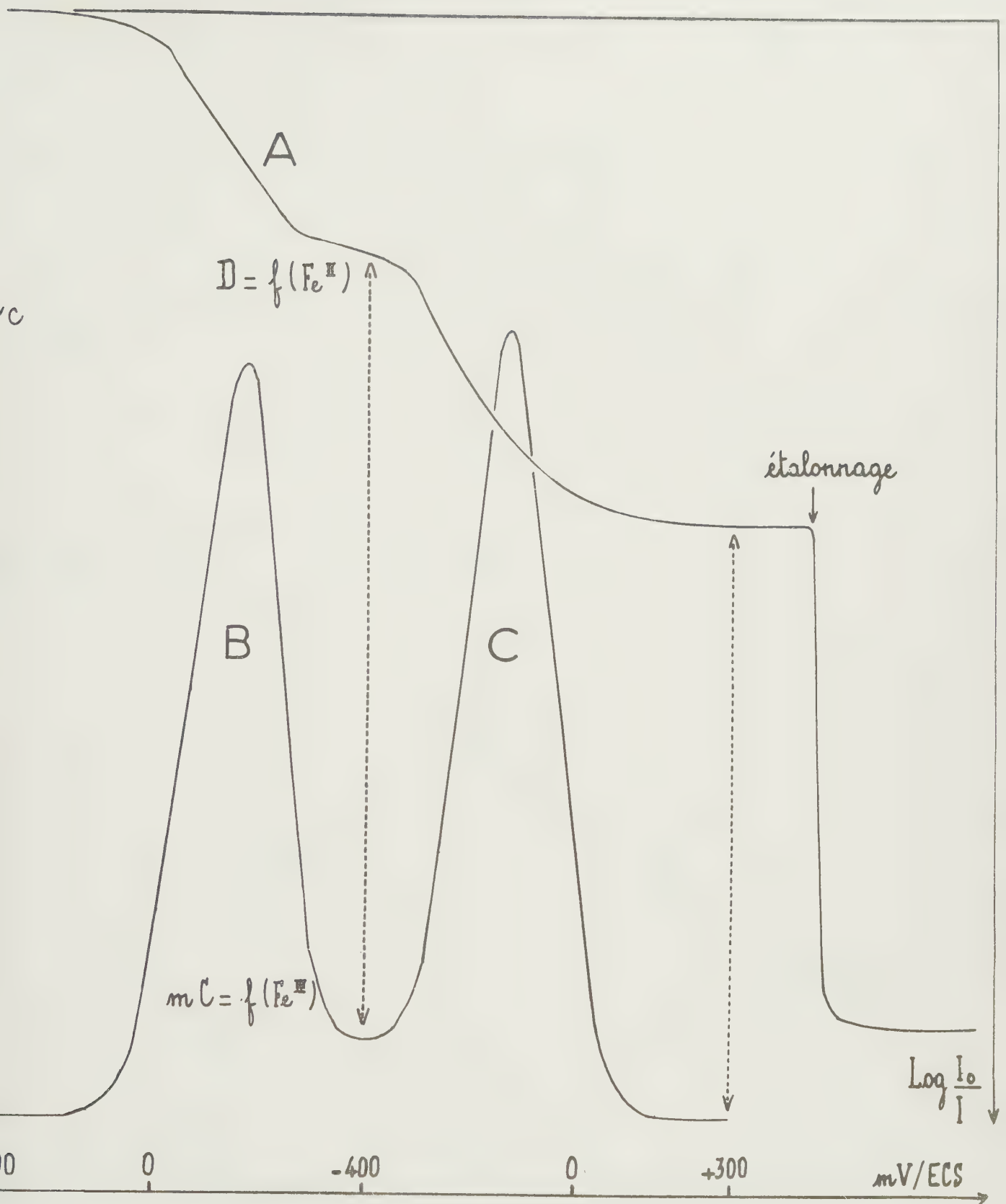


Figure 29 : Etude colorimétrique du passage en solution Fe_3O_4

A) Réponse colorimétrique en fonction du potentiel imposé à l'électrode

B) Courbe voltampérométrique "aller" + 300 - 400 mV/ECS

C) Courbe voltampérométrique "retour" - 400 + 300 mV/ECS

Relevés coulométriques et colorimétriques

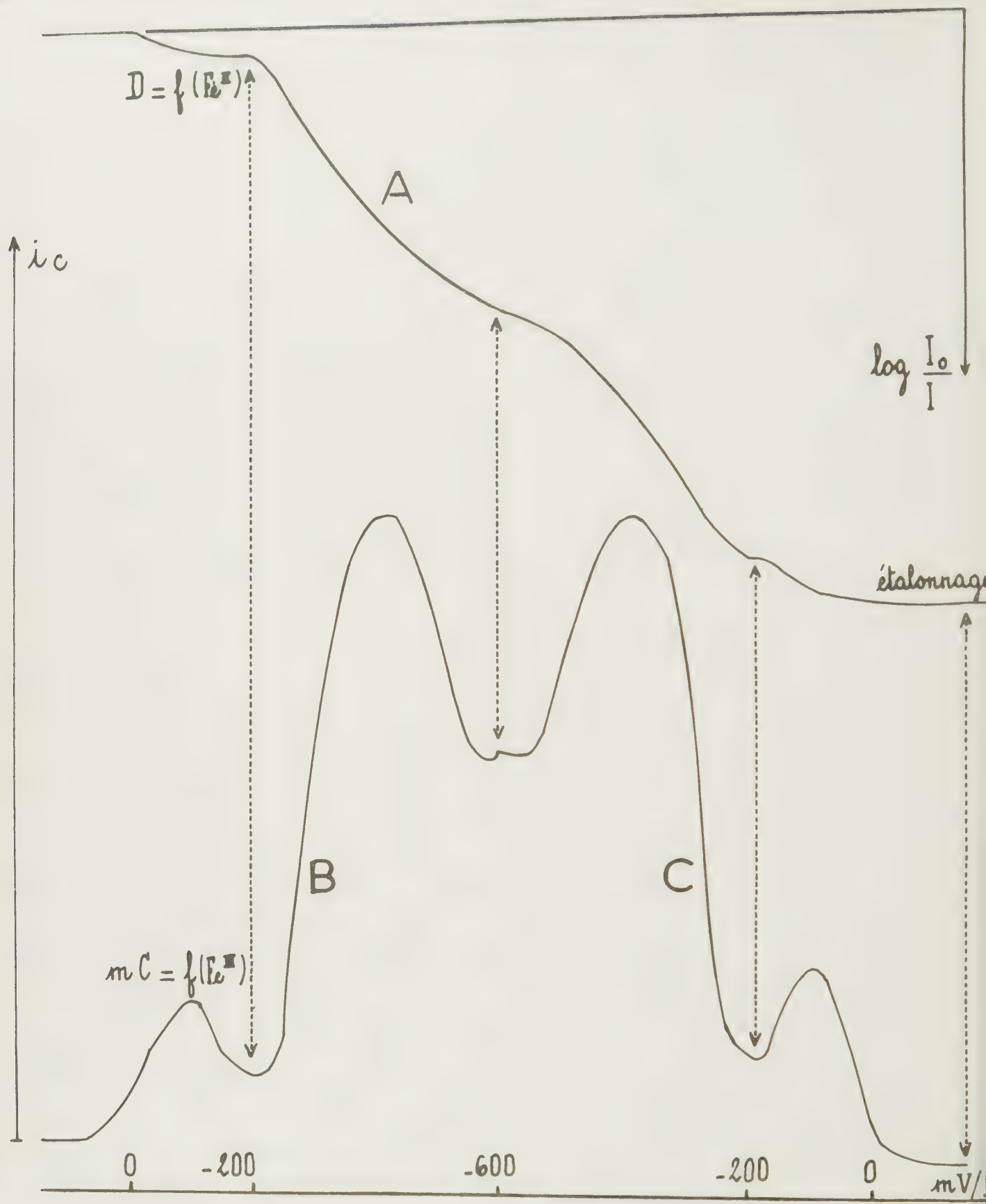


Figure 30 : Etude colorimétrique. Electrode $Fe_{1-x}O$

A) Réponse colorimétrique

B) Courbe voltampérométrique "aller" +200 à -600 mV/ECS

C) Courbe voltampérométrique "retour" -600 à +200 mV/ECS

Relevés coulométriques et colorimétriques

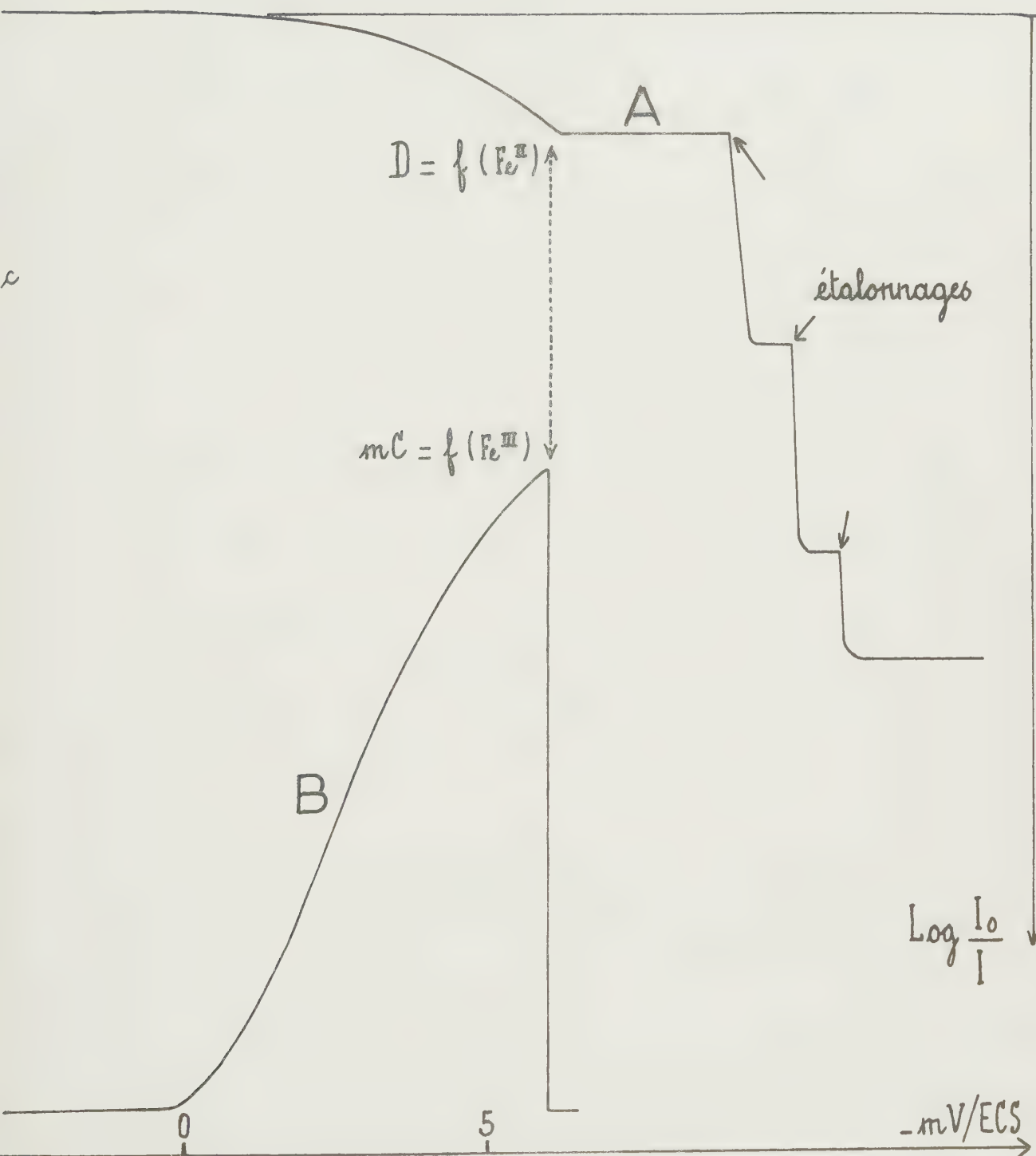


Figure 31 : Etude colorimétrique. Electrode Fe_2O_3a

A) Réponse colorimétrique

B) Courbe voltampérométrique +300 -600 mV/ECS

↑
↓ Relevé coulométrique et colorimétrique

talonnage final de la concentration en Fe^{II} permet l'utilisation quantitative de la courbe colorimétrique, en particulier aux points correspondant aux relevés coulométriques. Aucun test ne révélant la présence de Fe^{III} en solution, c'est donc aussi la quantité totale d'ions Fe qui a quitté le solide.

Nous suivrons donc facilement l'évolution simultanée de ces deux mesures, ou mieux, l'évolution de leur rapport R,

avec :

$$R = \frac{\text{Quantité de Fe}^{\text{III}} \text{ réduit (coulométrie)}}{\text{Quantité de Fe}^{\text{II}} \text{ en solution (spectrophotométrie)}}$$

$$= \frac{\text{Fe}^{\text{III}} \text{ dans le solide}}{\text{Fe}^{\text{III}} + \text{Fe}^{\text{II}} \text{ dans le solide}}$$

Cette donnée expérimentale est comparée à une valeur théorique propre à chaque oxyde.

D'une manière générale, ces mesures nous permettent d'approcher plus étroitement à la fois :

- . le processus de réduction des différents oxydes de fer
- . le phénomène de passivation constaté sur les oxydes Fe_3O_4 et Fe_{1-x}O
- . la cinétique de dissolution

Sur le plan analytique, cette étude précise les conditions à respecter pour atteindre une mesure représentative de la stoechiométrie globale de l'oxyde.

a) Electrodes à $\text{Fe}_2\text{O}_3^\alpha$ et γ

La valeur théorique de R est égale à 1 si nous admettons le processus de dissolution totale selon :



Les résultats ci-dessous sont présentés en exemples. Ils ont été choisis en raison de leur caractère particulièrement démonstratif. Ces données ont été recueillies directement par un balayage en potentiel dans le domaine +200 mV à -500 mV/ECS, à une vitesse de 30 mV/mn, sur des électrodes contenant 30 % en poids d'oxyde dans la pâte de graphite et dont la surface théorique est de 7 mm².

Oxyde	mCb	Fe ^{III} réduit en M	Fe ^{II} en solution colorimétrique	R	mg d'oxyde dissous
Fe ₂ O ₃ α	9,54	9,88 10 ⁻⁸	9,98 10 ⁻⁸	0,989	0,008
Fe ₂ O ₃ γ	15,86	16,43 10 ⁻⁸	16,29 10 ⁻⁸	1,008	0,013

La valeur expérimentale de R reste proche de la valeur théorique 1 et confirme le processus de réduction dissolvante.

La conduite de ces manipulations avait pour but de vérifier le processus à l'électrode. Nous constatons cependant qu'elles mènent à un dosage des oxydes α et γ sur des quantités particulièrement faibles.

Toutefois, le cas de Fe₂O₃α appelle une remarque. Cet oxyde n'est pas conducteur, ce qui laisse supposer que le processus ne s'applique pas à toute la surface mais seulement aux endroits où l'oxyde, le graphite et la solution sont en contact. L'activité globale d'une telle électrode est donc restreinte par rapport à la masse réelle d'oxyde, mais sa mise en évidence prouve néanmoins la possibilité d'étude de composés n'ayant pas de propriétés électriques particulièrement adaptées à la réalisation d'électrodes.

b) Electrodes à Fe_3O_4

La bonne définition du pic de réduction obtenu sur la courbe voltampérométrique nous facilite l'étude de la valeur de R sur ce premier signal. Les courbes colorimétriques confirment l'existence d'un deuxième signal déjà mis en évidence par électrode disque anneau, mais il nous est impossible d'aborder une mesure coulométrique spécifique de cette nouvelle réduction. En effet, la réponse électrochimique de l'oxyde se superpose au mur de réduction du solvant, rendant impossible toute exploitation quantitative, tout au moins dans les milieux retenus pour notre étude. Une valeur de R proche de l'unité semblait pouvoir être déduite des premières mesures sur électrode disque anneau (17). Cependant, les expériences à basse vitesse de rotation ne cautionnent plus l'hypothèse de la seule dissolution du Fe^{III} réduit. Les résultats de l'étude colorimétrique nous permettent d'affirmer une valeur expérimentale de R proche de $\frac{2}{3}$ ce qui nous impose l'hypothèse d'une dissolution totale sous la forme de la réaction électrochimique globale conforme à un R théorique de $\frac{2}{3}$



Notons tout de suite que cette représentation rend compte du bilan réel de transformation de matière mais ne semble être qu'un schéma grossier du véritable processus à l'électrode. Une exploitation plus fine des résultats nous permet d'exposer, à l'aide de quelques exemples (tableau I), les constatations suivantes. Elles s'adressent en particulier à l'influence du phénomène de passivation. Les vitesses de balayage en potentiel sont de 60 mV pour les exemples n° 1, 2, 3, 4, 5, 30 mV pour l'exemple n° 6, et 300 mV pour les exemples n° 7, 8 et 9.

Tableau I

Exemple	Domaine de balayage	m Cb	Fe ^{III} réduit M x 10 ⁸	Fe ^{II} colorimétrie M x 10 ⁸	R	mg d'oxyde dissous
1	+300 -400	16,16	16,74	24,40	0,686	0,018
2	-400 +300	15,43	15,99	24,92	0,641	0,0192
3	+300 → ← -400	39,59	32,75	49,32	0,664	0,038
4		31,78	32,94	49,16	0,669	0,037
5		21,59	22,37	33,53	0,667	0,025
6		47,46	49,18	74,17	0,663	0,057
7	+300 -400	20,80	21,55	30,99	0,695	
8	-400 +300	24,10	25,29	56,36	0,448	
9	+300 → ← -400	55,20	57,20	87,37	0,654	0,067

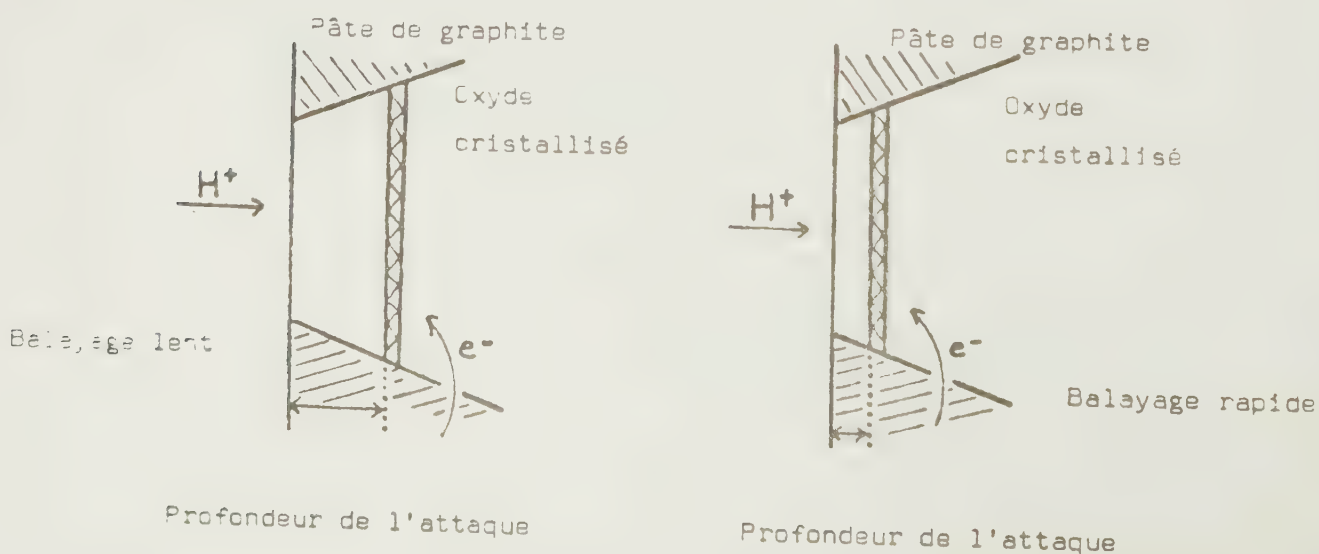
1. Lors d'une courbe aller, dans une gamme de potentiel permettant de décrire la totalité du pic, la valeur expérimentale de R est trouvée systématiquement supérieure à $\frac{2}{3}$ (exemple 1). Cet écart est statistiquement significatif.
2. Pour l'étude retour par contre, R prend une valeur inférieure (exemple 2).
3. La valeur de R globale, c'est-à-dire pour une mesure globale cumulant les phénomènes aller et retour, est alors très proche de la valeur théorique. Pour des conditions opératoires identiques, ces mesures sont reproductibles (exemples 3 et 4), ainsi que pour un milieu sulfurique de pH=2,52 (exemple 5) ou une vitesse de balayage différente (30 mV/mn)(ex. 6).
4. L'écart à la valeur théorique de R, sur une courbe aller seule ou une courbe retour seule, est d'autant plus important que la vitesse de balayage est grande (exemples 7 et 8). Ce fait semble éclaircir l'interprétation du phénomène de passi-

vation.

Discussion sur la nature de la couche passivante

Les valeurs de R supérieures à $2/3$ témoignent d'un déficit de Fe^{II} par rapport à l'équation électrochimique globale proposée ci-dessus ; nous devons donc imaginer qu'une fraction de la quantité de Fe^{II} reste à la surface de l'oxyde pour former une couche protectrice. La courbe retour voit la reprise du processus de réduction ; la couche protectrice est donc dissoute dès que le potentiel de l'électrode quitte le domaine de potentiel qui la stabilisait. Au Fe^{II} provenant de cette nouvelle réduction dissolvante s'ajoute alors le Fe^{II} de la couche passivante détruite, d'où, pour une étude sur la courbe retour, une valeur de R marquant un excès de Fe^{II} . La surface de l'électrode se retrouve dans son état initial, l'exploration vers les potentiels négatifs a provoqué la réduction et la dissolution d'une faible quantité de matière, en respectant la stoechiométrie de l'oxyde, d'où une valeur globale de R conforme à la théorie (exemple n° 9).

Augmenter la vitesse de balayage équivaut dans ce cas à provoquer très rapidement le phénomène de passivation. La quantité de Fe^{II} solubilisé est donc restreinte alors que la couche passivante implique un nombre identique d'ions Fe^{II} pour une surface pratiquement constante comme l'indique le schéma ci-dessous :



c) Electrodes $Fe_{1-x}O$

Une étude identique a été conduite sur les électrodes à protoxyde de fer. Dans ce cas, deux pics de réduction se définissent sur la courbe voltampérométrique et se prêtent chacun aux mesures coulométriques et colorimétriques.

Exemples de mesures obtenues

Tableau II

Oxyde	R	1er pic "aller" +200 à -200	2 ^e pic "retour" -200 à -600	2 ^e pic "retour" -600 à -200	1er pic "retour" -200 à +200
$Fe_{0,940}O$	-théor.:0,127 -exp. global : 0,130	0,140	0,132	0,128	0,137
$Fe_{0,890}O$	-théor.:0,247 -exp. global : 0,245	0,260	0,251	0,244	0,249
$Fe_{0,945}O$	-théor.:0,116 -exp.global : 0,111	0,111	0,120	0,110	0,088

Remarque

- a) La valeur de R "théorique" est obtenue à partir des conditions de préparation de l'oxyde et vérifiée par dosage chimique.
- b) La valeur de R "globale" résulte de la valeur obtenue le rapport des mesures coulométriques et colorimétriques pour le balayage global aller et retour +200 → -600 → +200.

Les phénomènes obtenus vont dans le sens de l'hypothèse retenue pour la passivation, mais cette tentative de mise

en évidence sur ces oxydes reste des plus délicates en raison d'un rapport $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ défavorable dans cet oxyde ; de plus, l'écart au rapport R théorique devient proche de la limite de précision de la méthode. L'identité de comportement électrochimique nous fait accepter l'hypothèse d'une couche protectrice impliquant l'ion Fe^{II} dans sa composition.

Etude du bilan $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ sur les oxydes Fe_{1-x}O

Il était important de suivre le rapport R en le comparant au rapport théorique issu de la mesure de la non-stoechiométrie de ces oxydes. Cette valeur de référence a été obtenue suivant la méthode proposée par Mme WEISS-GISSINGER (19).

Pour des raisons de présentation plus habituelle au minéraliste, les résultats seront proposés sous la forme explicitant la non-stoechiométrie, c'est-à-dire par la valeur de $1-x$. Rappelons que la nature de la non-stoechiométrie est donnée par la formule :

$$\begin{array}{c} \text{Fe}^{\text{II}}_{1-3x} \quad \text{Fe}^{\text{III}}_{2x} \quad \boxed{}_x \quad \text{O}_1 \\ \text{R défini comme le rapport } \frac{\text{Fe}^{\text{III}}}{\text{Fe total}} \text{ apparaît donc} \\ \text{égal à } \frac{2x}{1-x} \\ \text{et } 1-x = \frac{2}{2+R} \end{array}$$

Le Tableau III fait apparaître les valeurs $1-x$ obtenues sur une série de protoxyde de fer, pour une vitesse de balayage de 60 mV/mn. La surface apparente de l'électrode est de 7 mm². Les pâtes utilisées avaient une teneur de 50 % en poids en oxyde. Les relevés coulométriques et colorimétriques correspondants sont effectués aux valeurs de -200 mV et -600 mV ; ils correspondent donc, dans la gamme +300 à -200 mV, à l'exploitation quantitative du premier pic, dans la gamme -200 à -600 mV à celle du deuxième pic, et ceci pour le balayage aller et pour le balayage retour.

Tableau III

1-x global		1er pic			2ème pic		
théor.	exp.	Aller	Retour	Cumul A & R	Aller	Retour	Cumul A & R
0,895	0,896	0,906	0,916	0,912	0,885	0,893	0,890
0,901	0,901	0,914	0,920	0,917	0,897	0,901 ₈	0,899
0,908 ₆	0,910	0,915 ₇	0,916 ₅	0,916	0,908	0,907	0,908
0,934 ₇	0,934	0,935	0,938	0,936	0,931	0,933	0,932
0,939 ₂	0,940	0,943 ₄	0,949	0,945	0,937	0,938	0,937
0,947	0,945	0,947	0,957	0,953	0,943	0,944	0,943
0,926	0,925	0,928	0,930	0,928 ₅	0,926	0,924	0,925

Remarque

1-x global théorique est obtenu par un dosage chimique de référence ;

1-x global expérimental résulte des mesures coulométriques et colorimétriques sur l'ensemble des 2 pics et pour un balayage aller et retour.

Commentaire des résultats

L'écart entre les valeurs aller et les valeurs retour semble à nouveau démontrer l'influence du phénomène de passivation.

Les mesures cumulatrices, c'est-à-dire les mesures rassemblant pour chaque signal les données aller et retour, conduisent à une valeur de 1-x. Ce résultat peut être confronté à la valeur de

référence mesurée pour chaque oxyde.

- . un bon accord est constaté pour les résultats obtenus sur le deuxième signal
- . le premier pic donne par contre des valeurs différentes par écart supérieur, qui semblent marquer une hétérogénéité du solide. Mais nous ne pouvons retenir ce résultat comme probant ; en effet, il faut remarquer que la quantité de matière passée en solution pour ce signal et dans nos conditions opératoires est très faible, entre 2 et 8.10^{-8} moles de Fe^{II} . Les mesures colorimétriques ne peuvent certainement plus assurer dans ce domaine la garantie d'un résultat précis, d'autant plus que les deux signaux électrochimiques relativement voisins peuvent interférer. Nous montrerons qu'une réduction prolongée dans cette gamme de potentiel permet de retrouver une valeur de $1-x$ proche de la valeur de référence (voir coulométrie à potentiel contrôlé).
- . une dernière exploitation du tableau nous confirme qu'une exploration du potentiel englobant les deux signaux et pour des balayages aller et retour nous permet d'accéder à une mesure de la non-stoechiométrie de l'oxyde, sur des quantités de matière très faibles puisqu'elles sont de l'ordre de 5.10^{-2} mg.

D. CONSEQUENCES ANALYTIQUES

Bien que la méthode choisie ait eu pour but l'étude du processus de réduction dissolvante de l'oxyde, elle démontre qu'il est possible d'accéder au rapport $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ par simple exploration cathodique, aller et retour. Les résultats, bien qu'obtenus sur de très faibles quantités de matière, donnent un bilan correct représentatif de l'équilibre ionique dans le cristal, à condition de respecter certains impératifs dans cette technique coulométrique particulière de balayage en potentiel.

Il faut remarquer que ces dosages n'impliquent pas une destruction complète des cristaux mais s'adressent seulement à une épaisseur plus ou moins importante à leur surface. Il semble donc possible, du fait de la souplesse des mesures électrochimiques, de s'adresser par explorations successives à des couches de plus en plus profondes. Une telle technique devrait s'appliquer avec une bonne chance de succès à l'étude des solides non homogènes. En effet, la progression contrôlable de la dissolution pourrait ainsi permettre de suivre l'évolution de la stoechiométrie d'un revêtement d'oxyde à la surface d'un métal à condition que celui-ci soit compact et adhérent. Imaginons l'exemple des couches successives de Fe_3O_4 , Fe_{1-x}O de composition variable, apparues par oxydation superficielle de fer métal. L'étude colorimétrique peut être adaptée aux différents cas. Elle peut mettre en oeuvre une technologie simple et procédant par mesures cumulatives comme nous l'avons développé. Il est concevable qu'un appareillage plus sophistiqué puisse conduire à des mesures non cumulatives de type analyse automatique (Technicon). Dans ce cas, l'étude peut envisager un grand nombre de traitements électrochimiques de l'échantillon sans être limité par le domaine de validité de la loi de BEER-LAMBERT.

Remarque

Toute autre technique d'évaluation de concentration ou de quantité de l'ion Fe^{II} peut remplacer la mesure colorimétrique et conduire au même résultat à condition de ne pas perturber le processus électrochimique et sa mesure coulométrique.

Coulométrie à potentiel contrôlé

Dans le cas d'oxydes de fer homogènes, l'étude de la courbe voltampérométrique de réduction apporte les données nécessaires à la mise en place d'une technique coulométrique plus classique. En effet, il est aisé d'imposer à l'électrode un potentiel fixe et de suivre le nombre d'électrons échangés dans le processus de réduction à l'aide d'une intégration du courant de réduction. La mesure colorimétrique apporte, de son côté, le nombre de Fe^{II} passés en solution. Nous proposons dans le tableau IV les résultats obtenus sur les quatre oxydes de fer.

Tableau IV

Oxyde	Potentiel de travail / ECS	m Cb	Fe^{III} $\text{M} \cdot 10^8$	Fe^{II} $\text{M} \cdot 10^8$	R	1-x
$\text{Fe}_2\text{O}_3^\alpha$	-400 mV -400 mV	21,32 33,81	22,09 35,03	21,8 35,1	1,012 0,997	
$\text{Fe}_2\text{O}_3^\gamma$	-300 mV -500 mV	46,99 42,56	48,70 44,10	48,4 42,3	1,005 1,028	
Fe_3O_4	-150 mV -200 mV	100,12 47,21	103,75 48,91	156,2 73,21	0,664 0,668	
$\text{Fe}_{0,940}\text{O}_1$	1er pic -100 mV	66,40	68,8	52,51	0,131	0,938
	----- -100 mV	34,06	35,8	27,06	0,132	0,937
	2ème pic -450 mV	7,84	8,12	62,76	0,129	0,939
	----- -400 mV	6,26	6,48	49,8	0,130	0,938
$\text{Fe}_{0,926}\text{O}_1$	1er pic -100 mV	4,05	4,19	27,5	0,152	0,929
	2e pic -450 mV	8,13	8,43	54,05	0,153	0,928

Remarque relative au tableau IV : Réduction effectuée dans un électrolyte sans orthophénantroline. La mesure du Fe^{II} a été effectuée par introduction de l'agent complexant après que l'électrode ait été retirée du milieu.

Les résultats acquis prouvent la validité de la mesure. Nous ne nous sommes pas attachés à en évaluer la précision par une étude statistique. Il semble que la substitution d'une méthode électrochimique fine et absolue pour la détermination du Fe^{II} puisse apporter un gain de précision très important par rapport à la mesure colorimétrique à étalonnage manuel. Les mesures menées sur les oxydes Fe_{1-x}O à des potentiels choisis pour travailler sur le premier ou le deuxième signal, conduisent à des résultats identiques. Cette constatation confirme bien, pour chaque domaine de potentiel un processus semblable conduisant à une réduction dissolvante quantitative et représentative de la non-stoechiométrie globale de l'oxyde. L'étude colorimétrique nous montre que la réduction des ions Fe^{III} peut être considérée comme quantitative et prouve ainsi les possibilités d'applications analytiques. Elle permet de proposer un mode opératoire à partir des courbes intensité - potentiel complétant ainsi les travaux de MIKHAILOV (20) et de ses collaborateurs. A partir d'essais successifs, le potentiel optimal de travail donné par ces auteurs est de +0,21 V par rapport à l'électrode de référence à l'hydrogène ce qui correspond pour nous au sommet du 1er pic de réduction des électrodes à protoxyde de fer. La précision des mesures colorimétriques pour des concentrations faibles semble un point discutable, de même que la technique d'étalonnage manuel (cette dernière pouvant être facilement améliorée). Il faut remarquer que le cas du protoxyde de fer reste favorable puisqu'une erreur, même importante sur la mesure du fer total, ne se répercute pas avec la même importance sur l'expression de la non-stoechiométrie.

E. PROBLEME DE LA CINETIQUE DE DISSOLUTION

La méthode colorimétrique nous demande d'adopter pour tous les oxydes de fer l'hypothèse d'une réduction électrochimique entraînant la dissolution homogène du cristal, c'est-à-dire respectant le bilan théorique des ions dans le solide. Il y a donc, à priori, un désaccord avec les résultats obtenus sur l'électrode disque anneau puisque ce phénomène ne pouvait être retenu que pour les oxydes $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ et γ . Pour les oxydes Fe_3O_4 et Fe_{1-x}O , l'anneau ne donne donc pas un bilan réel de la quantité de Fe^{II} quittant le solide.

Nous avons en premier lieu vérifié que ce désaccord ne tenait pas à la présence d'orthophénantroline dans l'électrolyte support. Il faut réfuter cette éventualité ; en effet, si nous effectuons dans l'électrolyte support classique, par exemple NaCl $\text{pH}=2,5$, une réduction sur électrode de Fe_3O_4 ou Fe_{1-x}O , nous constatons qu'après avoir retiré l'électrode et ajouté la quantité habituelle d'orthophénantroline nécessaire à la formation du complexe coloré, l'importance de la densité optique nous confirme un bilan de Fe^{II} analogue à celui trouvé pour les mêmes conditions opératoires mais directement en milieu orthophénantroline.

L'anneau est donc bien aveugle vis-à-vis d'une certaine quantité de Fe^{II} , particulièrement importante en ce qui concerne la dissolution des oxydes Fe_{1-x}O .

Discussion

Le processus électrochimique d'une électrode attaquant est généralement donné par une réaction électrochimique simple impliquant une réactivité individuelle des ions. De nombreux exemples se retrouvent dans les phénomènes d'oxydation — c'est le

cas de la dissolution anodique des métaux ou même pour des processus plus compliqués comme celui des électrodes à germanium impliquant la contribution des trous positifs (21).

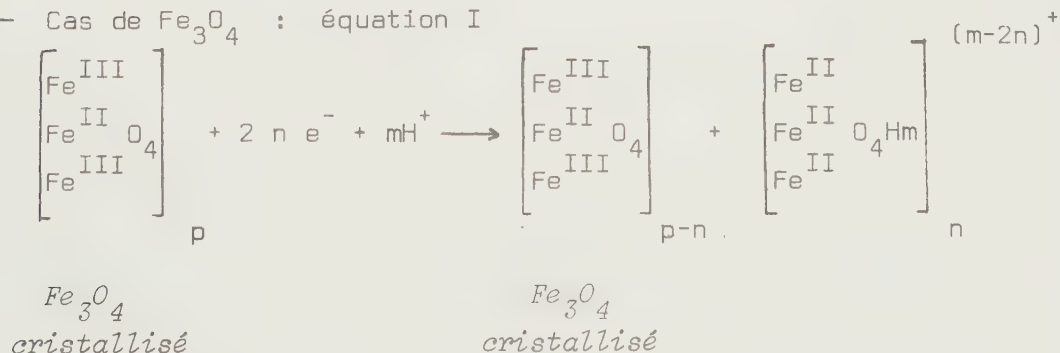
L'étude des réductions présente également cette forme fréquente d'interprétation du phénomène initial, celui-ci pouvant être compliqué par des phénomènes de passivation. Citons pour exemple les oxydes de Pb étudiés par P. CHARTIER (22).

Dans notre cas, les oxydes $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ et γ peuvent supporter une formulation identique : le processus à l'électrode est donné par l'équation

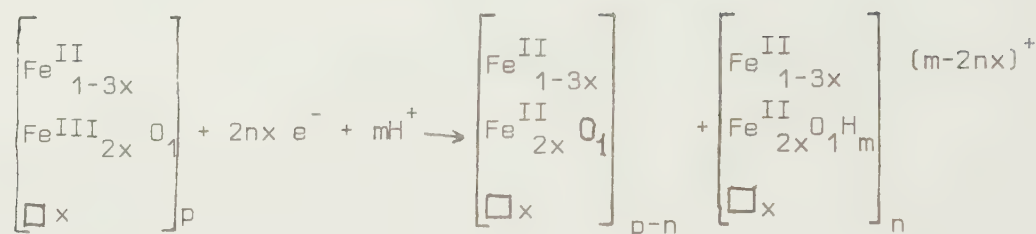


Il est vraisemblable que, pour les oxydes Fe_3O_4 et Fe_{1-x}O , le processus réel ne peut être décrit d'une manière aussi globale. Une représentation conforme à la fois aux résultats obtenus par colorimétrie et ceux apportés par la technique disque anneau, semble être plus proche d'un schéma donné ci-dessous et proposé comme modèle élémentaire du processus : équations I et II.

— Cas de Fe_3O_4 : équation I

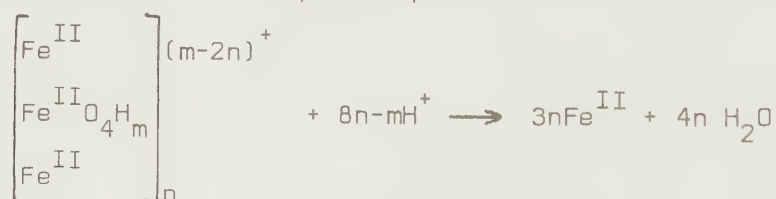


- Ou cas de Fe_{1-x}O : équation II



Cette première réaction électrochimique pourrait être le processus de base de l'électroactivité du solide. Elle schématise l'hypothèse suivante : les ions ferreux issus à la fois de la réduction des ions Fe^{III} et des ions Fe^{II} initialement présents dans le cristal ne quittent pas le solide sous la forme d'ions hydratés simples. Au contraire, ce départ de matière est envisagé sous la forme de composés polycationiques dont la structure reste très proche de l'arrangement géométrique des ions dans le solide. Cette forme héritée du solide n'est évidemment pas stable et va évoluer sous l'influence du solvant vers une individualisation en ion hydraté qui est l'espèce finale de la dissolution. C'est le résultat obtenu par la voie colorimétrique qui représente une mesure à "longue distance".

Cette réaction chimique : équation III :



est l'élément du processus qui semble être responsable de l'effet cinétique mis en évidence par l'électrode disque anneau. En effet, si nous admettons que l'état final Fe^{II} individualisé n'est pas atteint au moment du passage à la surface de l'anneau, la réponse obtenue sur cette électrode n'est donc que représentative des possibilités de réoxydation de ce type d'agrégat.

La variation du potentiel de 1/2 pic avec le pH de l'électrolyte support nous montre que le processus initial ne fait intervenir qu'un nombre d' H^+ très inférieur à celui prévu pour la réaction globale de 80 mV par unité de pH, c'est-à-dire un nombre d' H^+ légèrement supérieur au nombre d'électrons engagés, et se traduit par la relation $m > 2n$ dans la réaction électrochimique proposée.

Cependant, ce raisonnement n'est valable que pour l'étude de systèmes rapides. Le cas de la réduction électrochimique des oxydes cristallisés implique un processus vraisemblablement compliqué par la destruction d'un réseau cristallin et nous ne pouvons imaginer l'établissement d'un système global rapide. Nous pouvons pourtant supposer que la première étape proposée peut être considérée comme ayant cette propriété. En effet, l'échange électronique imaginé aurait lieu entre espèces structuralement semblables. Cette proposition n'est pas absolument gratuite si nous nous référons aux courbes obtenues dans l'étude $\text{Log.}i = fE$. Nous obtenons en effet une valeur de αn proche de 1 pour la magnétite. Il est démontré que l'espèce électroactive est l'ion Fe^{III} subissant une réduction à $1e^-$ pour donner le fer II ; dans ce cas :

$$\alpha n \approx 1 \quad n \approx 1 \quad \alpha \approx 1, \text{ donc un facteur cinétique}$$

peu marqué

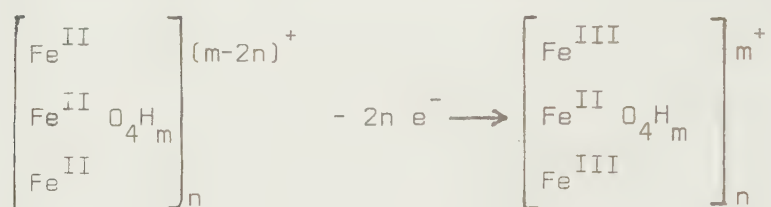
Le cas des autres oxydes est beaucoup moins concluant. L'agrégat serait donc une espèce soluble mais structuralement proche du solide.

Conséquence sur les possibilités de réoxydation de l'espèce polymérisée

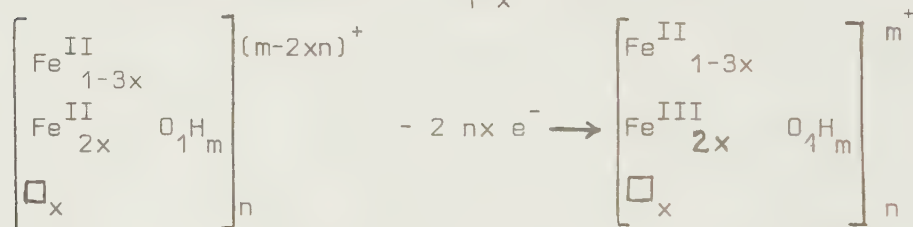
Si nous supposons que le réseau de O^{2-} reste pratiquement en place dans l'agrégat, l'apport d'électrons par le phénomène de réduction provoque donc la formation de cations

Fe^{II} dans un réseau initialement stable pour des ions Fe^{III} . La stabilisation chimique par les ions H^+ n'étant pas cinétiquement rapide, le pseudo-solide tend à retrouver son équilibre électronique au contact de l'anneau à condition que celui-ci soit à un potentiel convenable pour recevoir ces électrons en excès.

Le processus de réoxydation, dans ce cas, peut être schématisé par la réaction ci-dessous : équation IV :



ou pour la forme issue de Fe_{1-x}O : équation V :



Remarque : Ce processus ne tient pas compte de l'action des ions H^+ pour la réaction de type chimique donné par l'équation III.

La technique du disque et de l'anneau peut être considérée comme une mesure à courte distance, mettant en jeu des espèces électroactives intermédiaires dans le processus de réduction dissolvante des oxydes de fer. L'ensemble des cations, bien que globalement au même degré d'oxydation, ne se comporterait pas de façon identique et leurs propriétés électrochimiques ne seraient que la conséquence de leur degré d'oxydation dans le réseau cristallin original. Il est à remarquer que cette dissolution particulière ne se présente que pour les oxydes rassemblant des ions dans des états d'oxydation différents. La

présence d'ions Fe^{II} semble déterminante pour la formation et la stabilité de ces agrégats. Il n'en est pour preuve que l'écart important des résultats disque anneau / colorimétrie, pour les électrodes à protoxyde de fer. Pour les oxydes Fe_2O_3 α et γ , un phénomène analogue ne peut être imaginé que pour un temps très court ; il est évident que pour ces composés le réseau cristallin est très fortement perturbé puisque chaque cation est mis en jeu par le processus électrochimique. Aucun réseau de Fe^{II} ne vient "stabiliser" une forme soluble dérivée de l'état solide.

Nous devons, en plus, noter que l'existence d'une forme polymérisée chargée peut expliquer le phénomène de passivation obtenu. L'adsorption à la surface de l'électrode d'une telle espèce aurait pour effet l'arrêt du processus initial dès que le potentiel prend des valeurs convenables.

F. CONCLUSION

L'application analytique est l'acquisition la plus directe de l'ensemble des expérimentations développées. Les exemples donnés confirment qu'une technique d'analyse peut être abordée aisément et conduit à des résultats rapides et précis compte tenu des quantités de matière engagées. Ils prouvent aussi qu'un dosage peut être pratiqué directement sur le solide, supprimant ainsi l'étape de la dissolution chimique et les problèmes particuliers qui peuvent en résulter.

L'étude du passage en solution apporte elle aussi de nombreux renseignements sur les phénomènes apparus au cours de la réduction électrochimique des oxydes de fer en milieu

acide. Si la réduction dissolvante du solide est l'élément majeur dans la représentation du processus, il apparaît néanmoins que cette réaction électrochimique globale n'est que le résultat de réactions élémentaires. Chacun des éléments du schéma réactionnel permet une explication des propriétés des courbes initialement décrites par l'étude voltampérométrique. Si les hypothèses formulées mettent en évidence la complexité de l'électrochimie du solide, elles ne prétendent pas résoudre totalement les problèmes d'électroactivité des cristaux, des cinétiques de dissolution et de passivation. Une théorie plus élaborée nécessite en effet une étude expérimentale plus évoluée.

Un élément d'interprétation reste cependant absent ; il concerne la présence de signaux successifs sur les courbes de réduction de certains oxydes. Ce problème fait l'objet d'un développement particulier que nous allons à présent aborder.

CHAPITRE III

INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES OXYDES DE FER

Les courbes voltampérométriques font apparaître, pour certains oxydes, plusieurs signaux de réduction successifs. C'est le cas pour Fe_{1-x}O , $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$, Fe_3O_4 . Pour ce dernier oxyde cependant le deuxième signal n'est mis en évidence qu'indirectement grâce aux résultats obtenus sur électrode disque anneau ou par la technique colorimétrique. L'étude quantitative du passage en solution montre que ces réponses ne peuvent être attribuées qu'à l'électroréduction de l'ion Fe^{III} . Chaque signal est la conséquence de processus semblables qui ont chacun pour conséquence une réduction dissolvante. La dissolution est homogène puisqu'elle conduit, à condition d'être suffisamment avancée, à une représentation de la stoechiométrie de l'oxyde. Un nouveau problème d'interprétation est donc soulevé devant l'existence de ces signaux successifs. Si l'on considère que la surface d'un solide est une image de l'arrangement des ions dans le cristal, il est donc tentant de confronter les propriétés électrochimiques et les données cristallographiques de chaque oxyde.

A. DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Les caractéristiques structurales propres aux oxydes de fer se résument brièvement par la description des différents types d'environnement possible pour les cations fer.

Une première forme est donnée par la contribution de 6 atomes d'oxygène ; ils se répartissent au sommet d'un octaèdre dont le cation occupe le centre ; cette description conduit à la définition du site octaédrique : c'est la position la plus logique dans un réseau cubique. Elle est prise d'une manière systématique, sauf cas très particulier, par le degré d'oxydation II du fer.

L'environnement peut être réduit à quatre atomes d'oxygène ; c'est le site tétraédrique qui provoque, lors de sa formation, l'apparition d'une lacune dans la continuité des sites octaédriques. Il faut noter que l'ion Fe^{III} peut occuper, suivant le cas, l'une et l'autre de ces positions.

Le tableau V ci-dessous fait apparaître pour les principaux oxydes étudiés la répartition des atomes de fer dans les différents sites :

Tableau V

Oxydes	Structure	Fe^{II}	Fe^{III} tetra	Fe^{III} octa
$\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$	Rhomb.			100 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$	Cub.spinelle		50 %	50 %
Fe_3O_4	Cub.spinelle	33 %	33 %	33 %
Fe_{1-x}O	Cub.:NaCl	1-3x	y	2x - y
LiFeO_2	Cub.:NaCl			100 %
$\text{LiFe}_{5/8}\text{O}_2$	Cub.spinelle		60 %	40 %

Remarque sur la présence de fer tétraédrique dans la structure de Fe_{1-x}O .

Le spectre IR (23) a mis en évidence la présence de Fe^{III} tétraédrique dans le réseau du protoxyde de fer. Par analyse radiocristallographique (24 et 25) et par diffraction de neutrons (26), il a été démontré que ces ions tétraédriques se groupent en amas. KOCH (24) décrit des "complexes" constitués de quatre Fe^{III} tétraédriques et de 13 lacunes octaédriques, la neutralité électrique globale étant assurée par un environnement de Fe^{III} octaédriques. Ces complexes peuvent être ordonnés dans une matrice de FeO pratiquement stoechiométrique. Bien que Fe_{1-x}O apparaisse dans le détail de la structure différent de Fe_3O_4 , nous pouvons cependant considérer que s'agissant de sites identiques, le comportement global des fers tétraédriques puisse être rapproché pour ces deux oxydes.

B. CONFRONTATION DES DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES ET DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

Deux signaux s'établissent successivement lorsque les ions fer trivalent se répartissent entre les sites tétraédriques et octaédriques. Ce fait est observé directement pour $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$, Fe_{1-x}O et Fe_3O_4 . Par contre, l'oxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ ne possédant qu'un seul type de fer trivalent, en site octaédrique déformé, ne développe qu'une seule vague de réduction. Cette coïncidence étonnante n'est peut-être pas fortuite puisque la participation directe des ions du cristal est l'élément primordial du processus de réduction proposé : aux propriétés intrinsèques de l'ion, données par son degré d'oxydation,

s'ajoute alors l'effet de son environnement au sein du solide. Les propriétés structurales, donc thermodynamiques puisque l'équilibre est atteint au cours de la préparation, se traduiraient par une conséquence électrochimique, différente pour chaque catégorie de Fe^{III} . L'étude comparative peut être étendue à des familles d'oxydes ayant des différences structurales de même type. La comparaison des courbes de réduction obtenues (figure 32) pour des composés du système Fe_2O_3 , Li_2O (27) nous permet de noter une différence de comportement supportant une interprétation identique. Pour l'oxyde LiFe_5O_8 , deux signaux sont obtenus ; ce composé présente deux types de Fe^{III} . Au contraire, l'oxyde LiFeO_2 ne dessine qu'une seule vague, le fer est uniquement en position octaédrique.

Ces résultats affermissent l'hypothèse de l'influence des données cristallographiques sur l'électroactivité des oxydes. Devant l'importance d'un tel phénomène et des possibilités d'exploitation qui en résulteraient pour la connaissance du solide, une confirmation directe est souhaitable. Cependant, une vérification expérimentale de ces hypothèses semble des plus difficiles. Le contrôle de l'évolution des surfaces du solide par microscopie électronique à balayage pourrait être une première possibilité d'étude de la relation électroactivité - structure cristalline.

C. EXAMEN DES FIGURES DE CORROSION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Les manipulations ont pour but d'étudier l'évolution des surfaces cristallines après traitements électrochimiques successifs. Technologiquement, la confection des électrodes

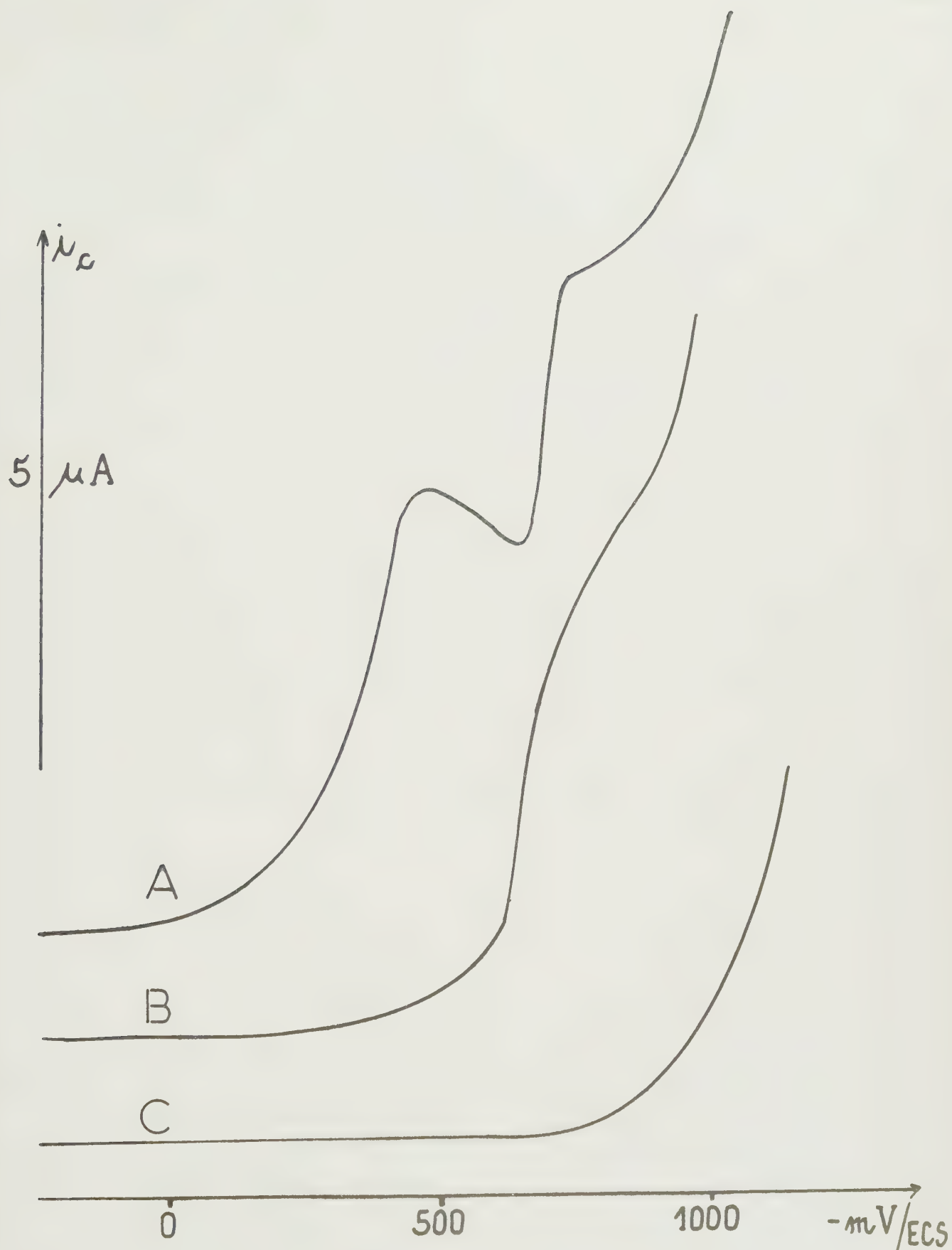


Figure 32 : Voltampérométrie des ferrites de lithium

$NaClO_4$ pH=2 30 mV/mn

A) $LiFe_5O_8$ 30 %

B) $LiFeO_2$ 30 %

C) Pâte de graphite pure

doit respecter un certain nombre d'impératifs :

- les électrodes doivent se prêter à un nouveau traitement électrochimique après chaque examen au microscope
- leur forme doit convenir à la fois à la géométrie des appareillage d'électrochimie et de microscopie
- la nature de l'électrode, en tant que support de l'oxyde, doit être compatible avec l'obtention d'un vide poussé, nécessaire à la microscopie électronique
- l'échantillon doit nécessairement supporter un examen direct. En effet, le principe de la microscopie à balayage suppose un échantillon conducteur ou rendu conducteur par une métallisation en surface (vaporisation d'Au). Ce dernier traitement ne permet plus la succession de contrôles microscopiques et de traitements électrochimiques sur le même échantillon. De ce fait, seuls les oxydes Fe_3O_4 et Fe_{1-x}O ont été étudiés puisqu'ils possèdent une conductivité suffisante pour être étudiés sans métallisation préalable. Suivant la nature des échantillons, des technologies différentes ont été envisagées.

1) Etude des électrodes impliquant un ensemble polycristallin

Cette première étude a porté sur des grains d'oxyde obtenus par recuit prolongé dans leur domaine d'existence. Dans ces conditions, l'oxyde se présente sous forme d'agrégats de cristaux bien formés mais polymorphes.

La technique de préparation de l'électrode a consisté à sertir, par pression mécanique, ces cristaux sur un ruban de papyex (papier à fibre de graphite de la Société LE CARBONE LORRAINE). Cette forme dérivée de l'électrode pâte de graphite oxyde permettait de dresser, initialement, une carte de la répartition des grains sur l'électrode et de situer une série de cristaux

retenus pour leur aspect représentatif. Elle donnait la possibilité en outre de contrôler leur évolution au cours des différentes réductions.

Résultats obtenus

Contrôle de la corrosion chimique

Après séjour prolongé dans l'électrolyte support, nous pouvons affirmer que la corrosion chimique est cinétiquement nulle. La souplesse des techniques électrochimiques nous permettait d'effectuer des réductions aux points particuliers de la courbe intensité potentiel de l'oxyde considéré. Nous avons retenu particulièrement comme potentiels de travail le sommet des pics de réduction, les gammes de potentiel pour lesquelles les phénomènes de passivation sont apparus, les valeurs où l'on note la formation de fer métal. Pratiquement, l'arrêt de réduction se fait par sortie sous tension de l'électrode.

. Résultats de l'étude électrochimique

La microscopie permet de constater l'apparition de figures de corrosion. Celles-ci sont d'autant plus nettes que le potentiel de travail se situe à une valeur où la densité de courant est maximale, c'est-à-dire au sommet des pics ; elles sont d'autant plus prononcées que le temps de séjour au potentiel de travail est plus élevé. Dans le domaine de potentiel correspondant au développement du premier pic, la dissolution ne s'adresse pas à l'ensemble de la surface. L'effet de la dissolution se traduit par l'apparition de stries et nous notons également une réactivité très prononcée pour certaines faces, quasi nulles pour d'autres. La réduction de Fe_3O_4 effectuée directement dans le domaine de passivation ne provoque d'altération décelable des surfaces que pour un séjour supérieur à 3 heures et pour des pH faibles. Dans des conditions identiques,

Magnétite Fe_3O_4

NaClO_4 pH=1



*Contrôle de l'attaque chimique
Séjour de 20 mn dans NaClO_4 pH*

G 3000

5 cm représentent 16,6 μ

Réduction à -100 mV/ECS

Temps : 20 mn

à 0 mV/ECS (1er signal)

G 3000



Réduction à -1V/ECS

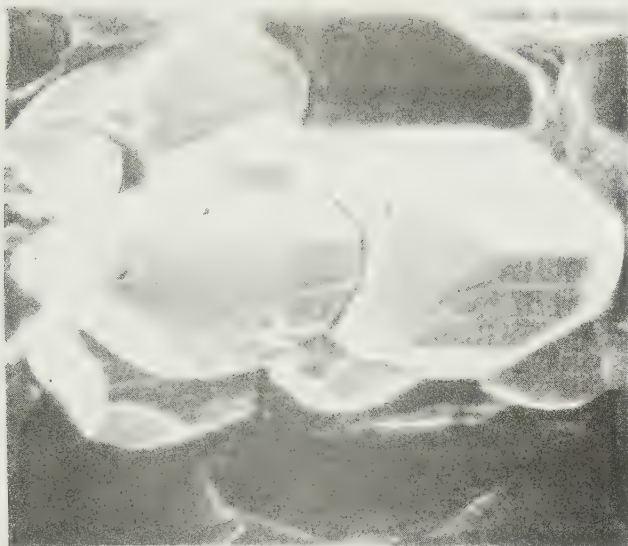
Destruction des cristaux

G 3000



Magnétite Fe_3O_4

NaCl pH=1



Temps de réduction : 2 mn

Potentiel -100 mV/ECS

Sommet du 1er pic

Attaque très peu marquée

G 2500

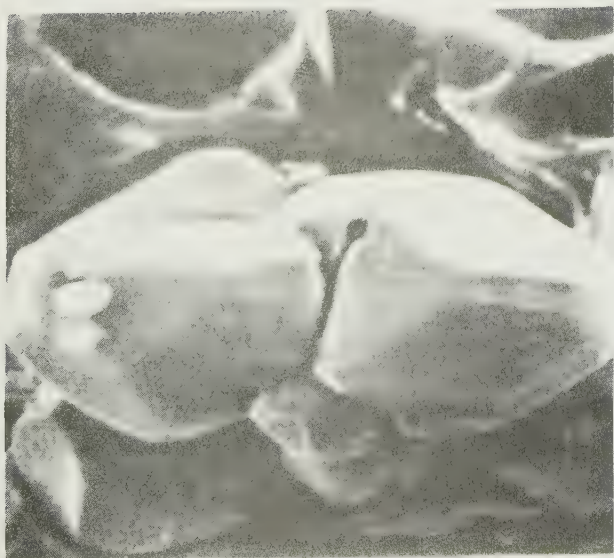
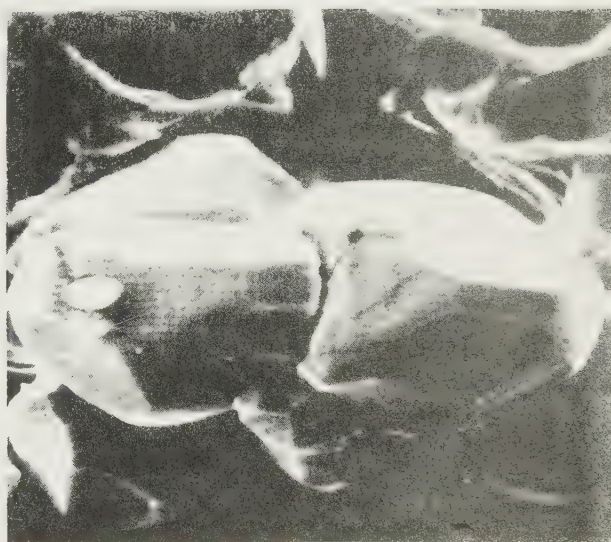
5 cm représentent 20 μ

Potentiel -100 mV/ECS

Temps : 20 mn

Apparition de stries

G 2500



Potentiel -650 mV/ECS

Deuxième signal

Temps : 3 mn

Disparition des stries

G 2500

les oxydes Fe_{1-x}O font apparaître plus facilement une légère corrosion ; il faut noter que pour ces composés, le deuxième signal empiète nettement sur le premier. Dans une zone de potentiels correspondant au second signal, la corrosion est importante et s'adresse à toute la surface. Pour des potentiels supérieurs à -1,1 V, l'examen des cristaux confirme la réduction de l'oxyde au stade Fe^0 . En plus d'une destruction importante il apparaît un enchevêtrement de "poils" tenus interprétés comme la formation de trichites de fer métal.

Conclusions

La mise en évidence de la dissolution des cristaux est en accord avec l'allure des courbes intensité potentiel et leur complément colorimétrique ou électrochimique (disque anneau).

L'hétérogénéité de la corrosion sur le premier signal ne peut qu'être constatée mais est inexploitable sur le plan cristallographique, la forme des cristaux étant beaucoup trop complexe dans le cas de nos échantillons.

2) Etude de la corrosion des monocristaux

a) Préparation

Les monocristaux sont obtenus par transport dans un gradient de température approprié. La source, constituée de poudre polycristalline d'oxyde est placée dans une ampoule contenant l'agent de transport ; celui-ci peut être I_2 , FeCl_2 , HCl (28). L'ampoule est vidée et scellée puis chauffée à 1000° pendant 15 jours en prenant soin de créer une dissymétrie légère de température. Dans ces conditions, des monocristaux de Fe_3O_4 bien formés et de dimensions acceptables sont facilement obtenus. Le protoxyde de fer, s'il se prête au transport, conduit à un produit mo-

nocristallisé mais offrant un aspect difficilement exploitable tant au point de vue des dimensions que de l'exploitation cristalline (1). Nous avons pu néanmoins révéler des surfaces géométriques observables après corrosion chimique uniforme par un acide phosphorique concentré et à chaud.

b) Elaboration des électrodes

Le monocristal est "collé" au sommet d'un fil rigide conducteur (Ag) par une goutte de laque d'argent en respectant le mieux possible un axe cristallique. Après séchage et vérification du contact électrique, la partie support est noyée dans la résine araldite, de manière à n'offrir à l'électrolyte qu'une surface d'oxyde non contaminée (la laque d'argent et le support ne devant pas être électroactifs). De cette manière, ce montage en "épingle" se prête :

- . aux traitements électrochimiques successifs
- . aux différents examens par microscopie
- . à l'indexation des faces cristallines : au moyen d'un microscope optique à platine goniométrique, nous mesurons les angles de reflexion de la lumière sur les faces de l'échantillon. Nous en déduisons l'angle des dièdres formés par les faces entre elles et, par l'exploitation d'une projection stéréographique, l'indice des faces cristallines. Seuls les échantillons de magnétite ont pu être soumis à ce contrôle. Les monocristaux développent uniquement les faces 111 et 110.

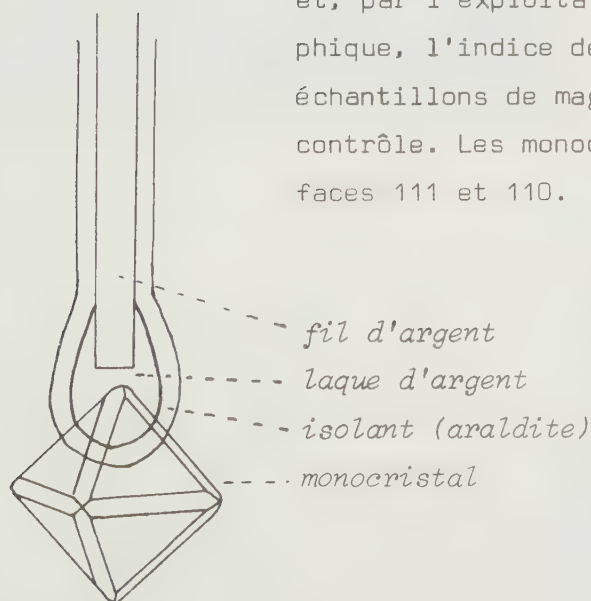
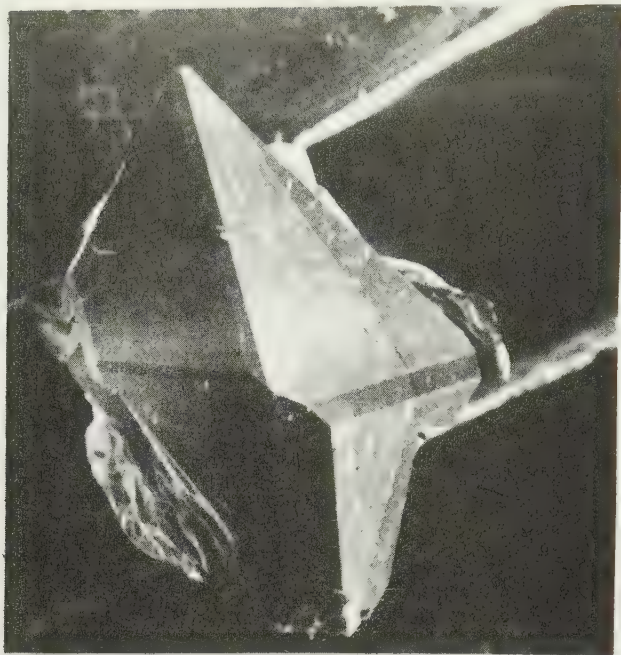
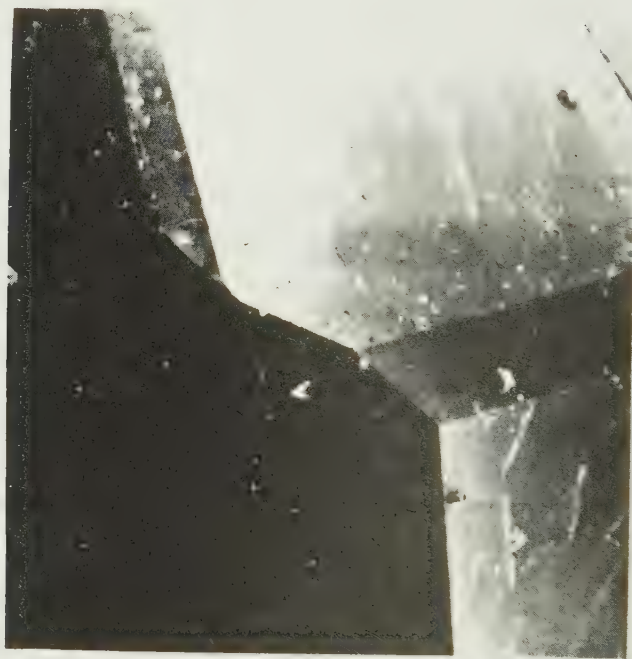


Schéma d'une électrode

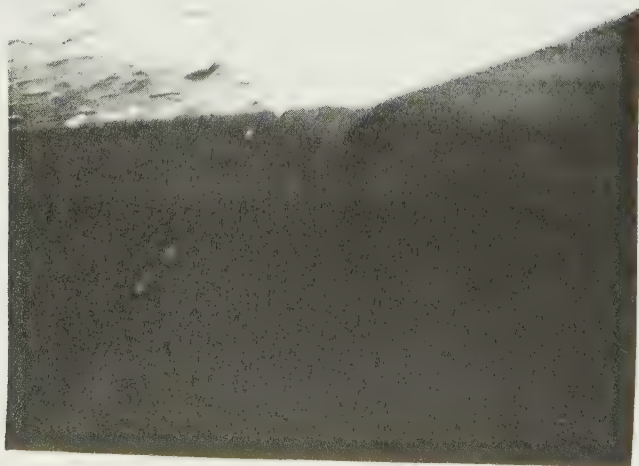
Monocrystal Fe_3O_4 Etat initial



G : 60

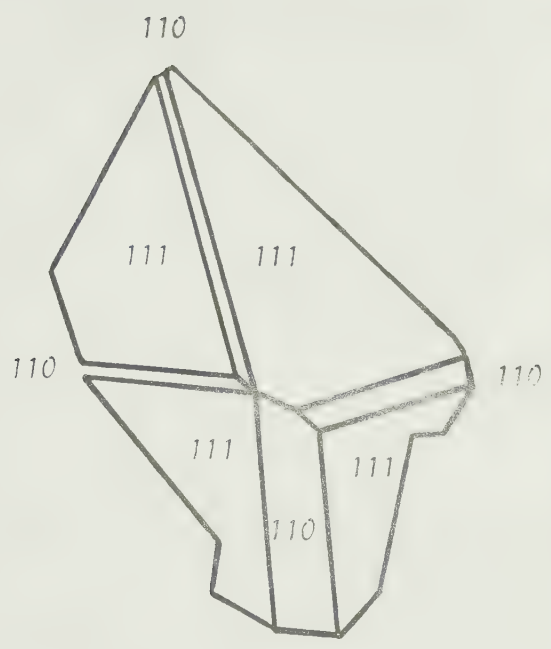


G : 200



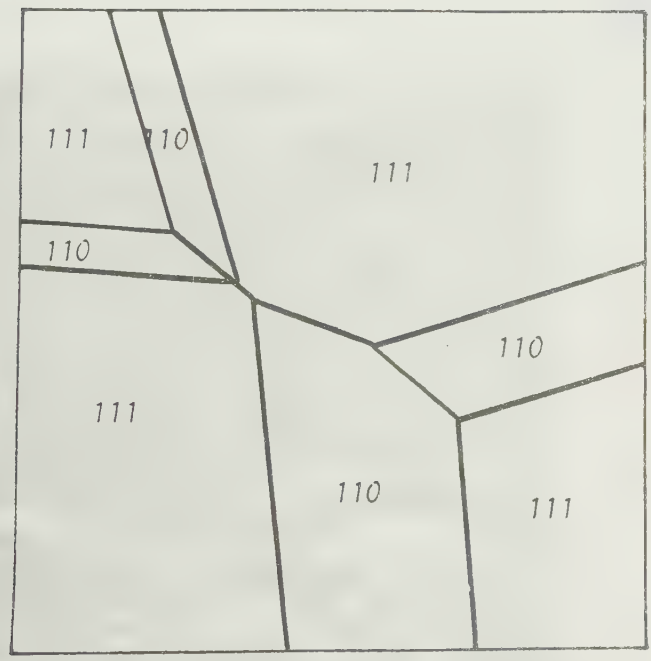
G : 1000

Fe_3O_4 Etat initial



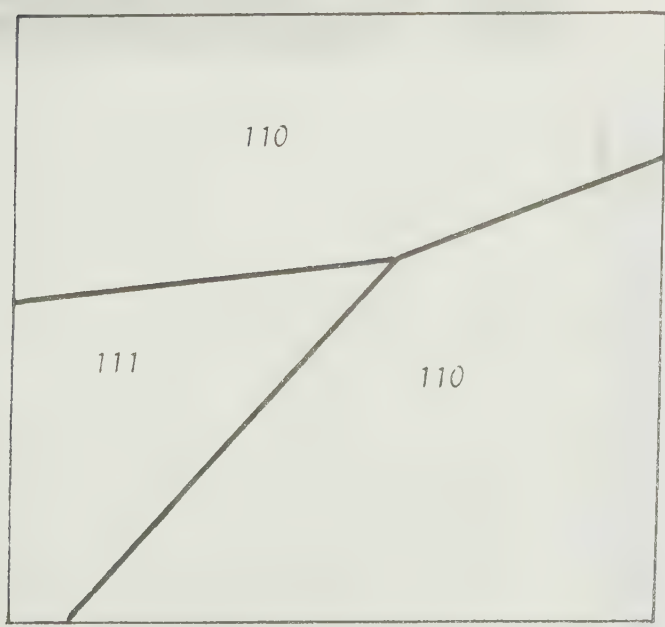
*Vue d'ensemble de la
surface active de
l'électrode*

Echantillon A



Détail du sommet

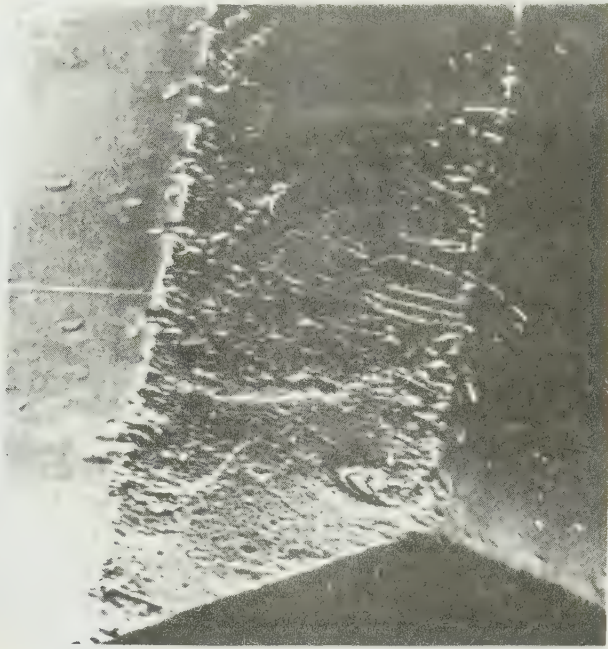
Echantillon A



Détail

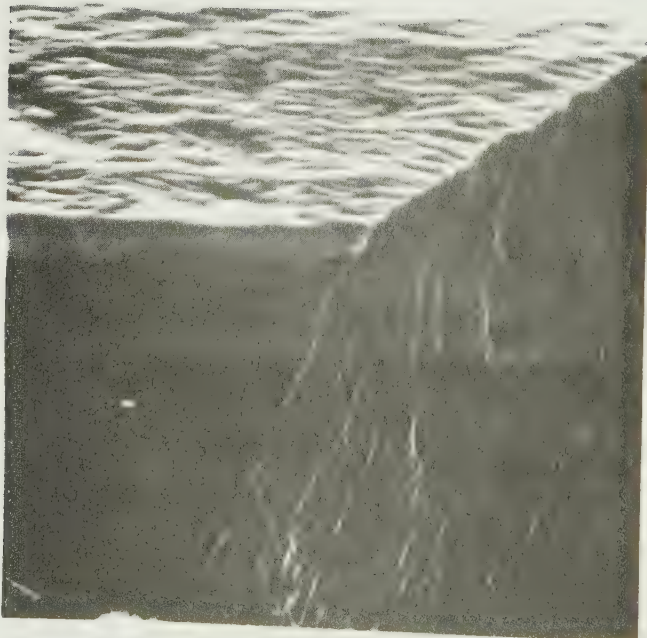
Echantillon B

Monocrystal Fe_3O_4 Reduction stage



G : 400

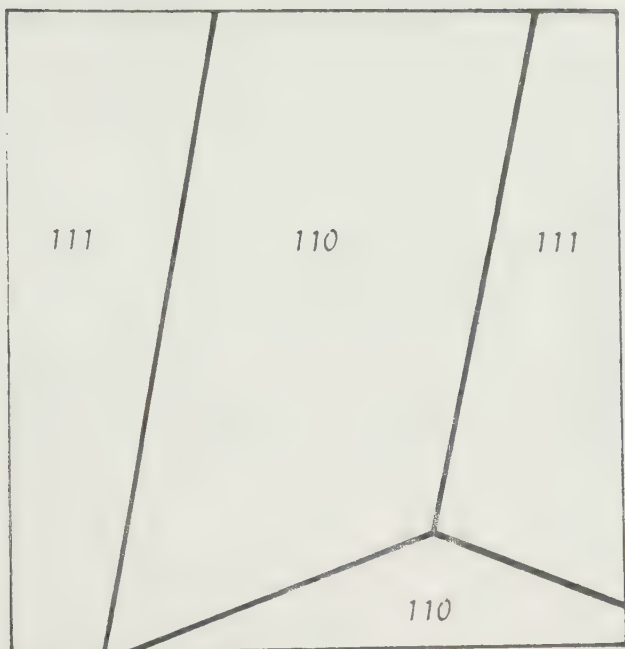
G : 3 000



G : 1 500



Réduction stade 1



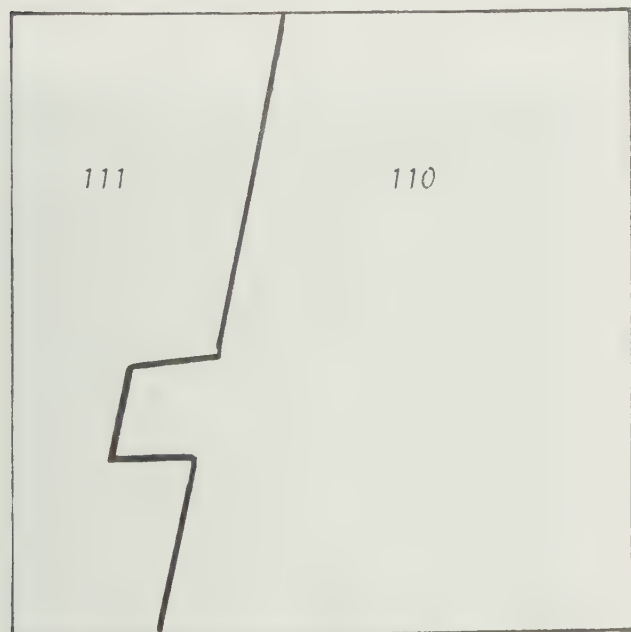
Potentiel de réduction -100 mV/ECS

Sommet du pic

Temps : 30 mn

NaClO_4 pH=1,8

Echantillon A

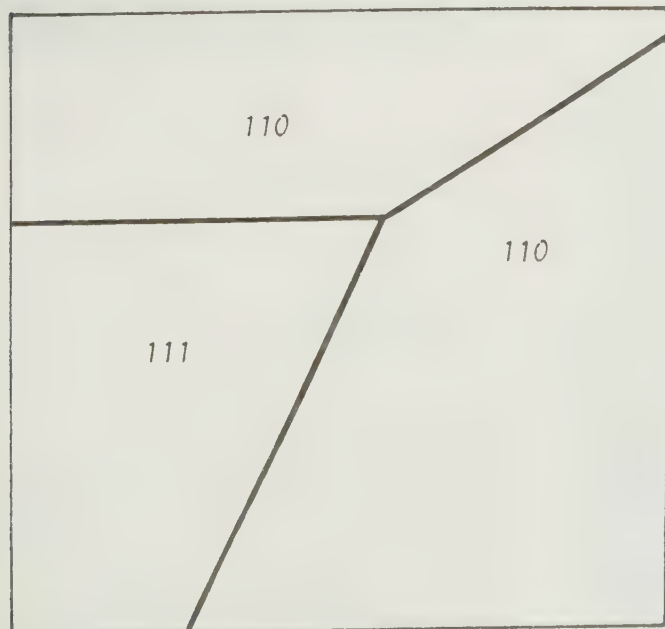


Potentiel de réduction -100 mV/ECS

Temps : 30 mn

NaClO_4 pH=1,8

Echantillon A (détail)



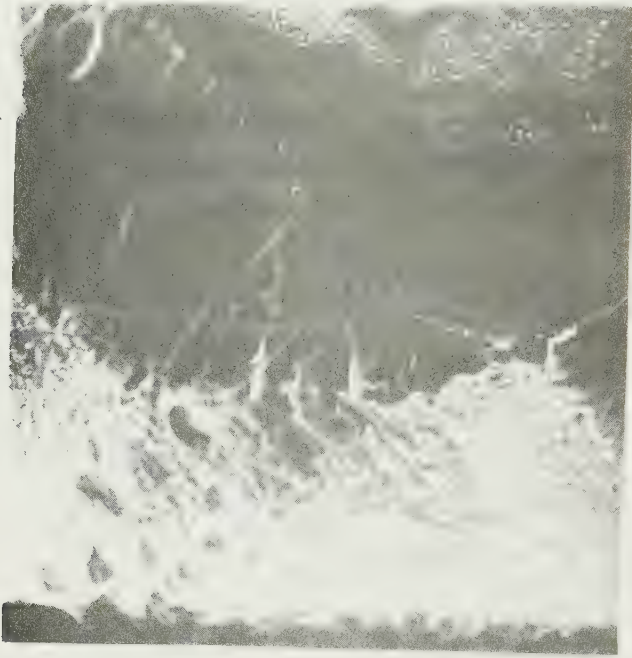
Potentiel de réduction -50 mV/ECS

Temps : 15 mn

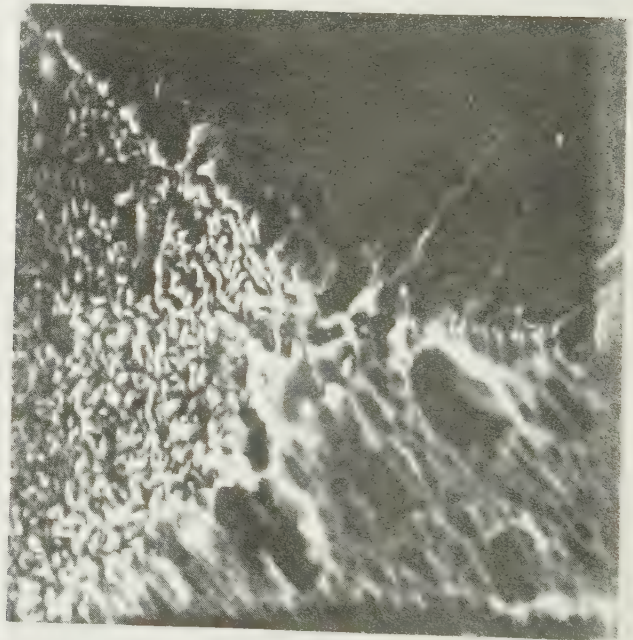
NaCl pH=1

Echantillon B (détail)

Monocrystal Fe_3O_4 Réduction stade 2



G : 850



G : 1800



G : 850



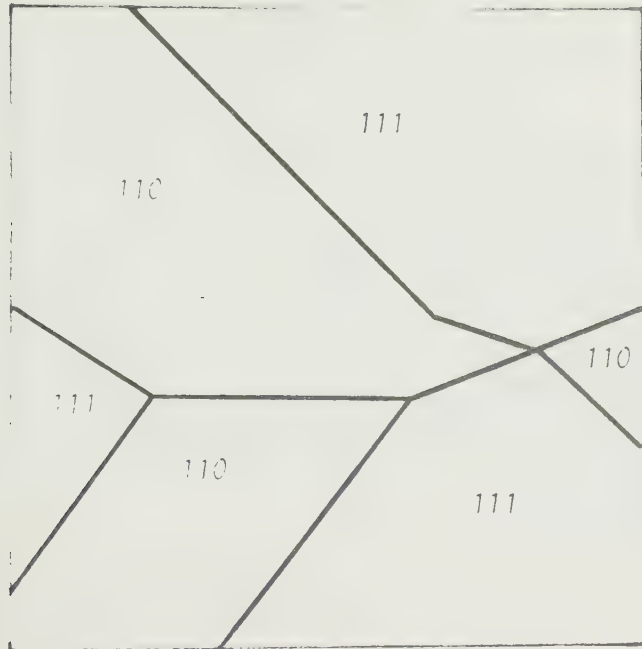
Réduction stade 2

Echantillon A

Potentiel de réduction -900 mV/ECS

(2ème signal)

Temps : 15 mn



Détail

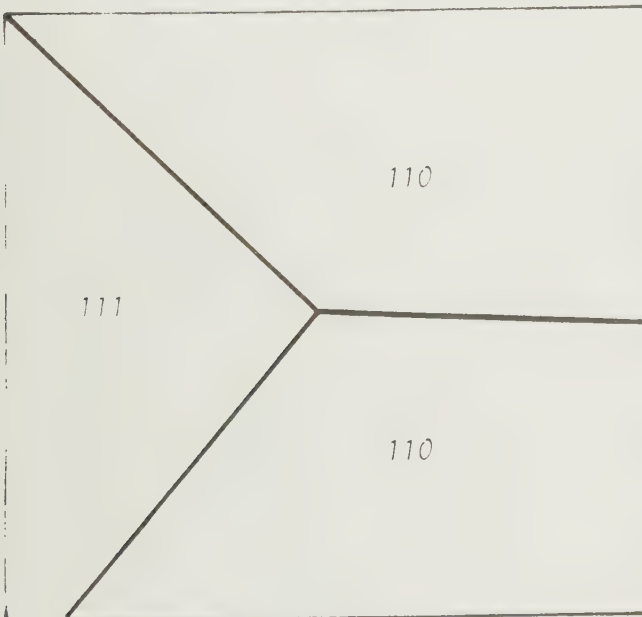
Echantillon A

Potentiel de réduction -900 mV/ECS

(2ème signal)

Temps : 15 mn

HClO_4 pH=1,8



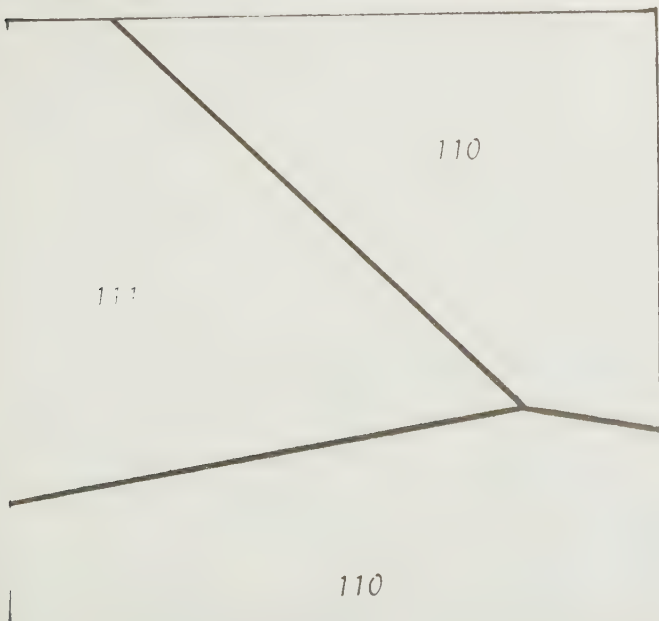
Echantillon A

Potentiel de réduction -1,3 V/ECS

(dégagement d' H_2)

Temps : 45 mn

HClO_4 pH=1,8



c) Résultats

Les constatations relevées par l'étude des électrodes polycristallines se retrouvent : corrosion chimique nulle, influence du temps et du potentiel de travail sur l'importance de la dissolution; un bon développement des figures de corrosion est obtenu pour des temps de réduction de 10 mn. Mais les résultats les plus importants concernent la différence d'électroactivité des faces du cristal.

. Dans la gamme de potentiel d'existence du premier signal, seules les faces 110 sont électroactives. Un temps de corrosion prolongé aggrave l'attaque de ces faces sans qu'une corrosion soit perceptible sur les faces 111.

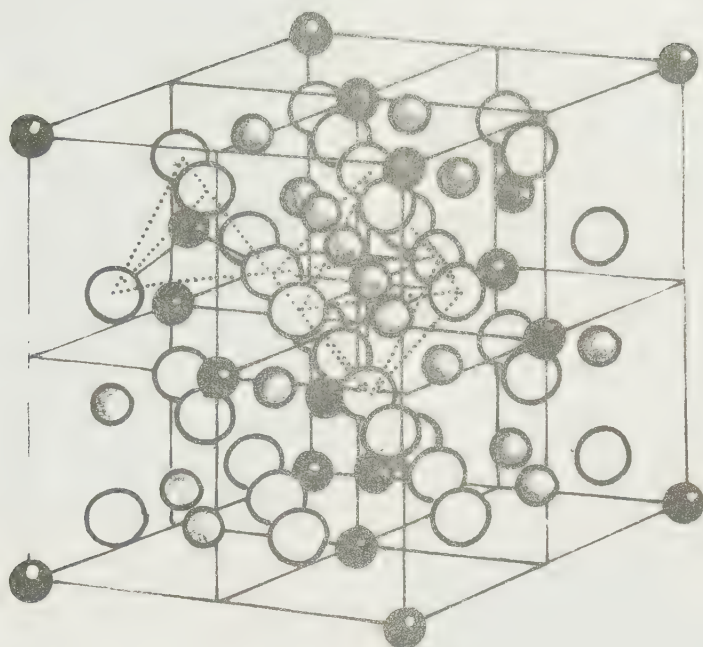
. Pour une réduction à un potentiel où se situe le deuxième signal, les faces 111 subissent à leur tour une corrosion marquée. Pour un échantillon directement placé à ce potentiel, les faces 110 subissent également la corrosion.

. L'étude du phénomène de passivation pouvait être entreprise par cette technique. Il faut noter tout d'abord que les électrodes sont rincées à l'eau et séchées avant leur examen au microscope. Une couche de passivation par adsorption peut-elle subsister dans de telles conditions ? L'interprétation des états de surface reste de plus très difficile, rendant prématurée une éventuelle mise en évidence de la passivation.

La structure cristalline est donc responsable des différents signaux obtenus sur la courbe voltampérométrique de réduction.

Pour les monocristaux de magnétite, la réduction dissolvante progresse donc suivant des axes cristallographiques bien déterminés. Le premier signal engage les faces 110 ; la dissolution progresse dans une direction perpendiculaire à ce plan,

Structure de Fe_3O_4

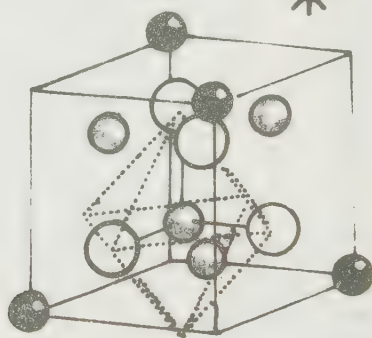
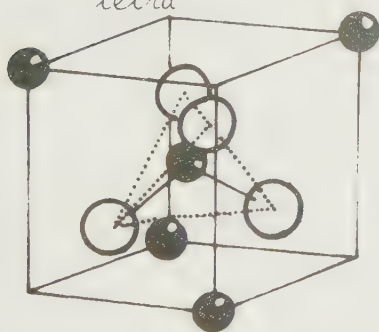


Cation Fe Anion O^{2-}

Tetra Octa

Elément engageant
les cations
tetra

Elément engageant
les cations octa

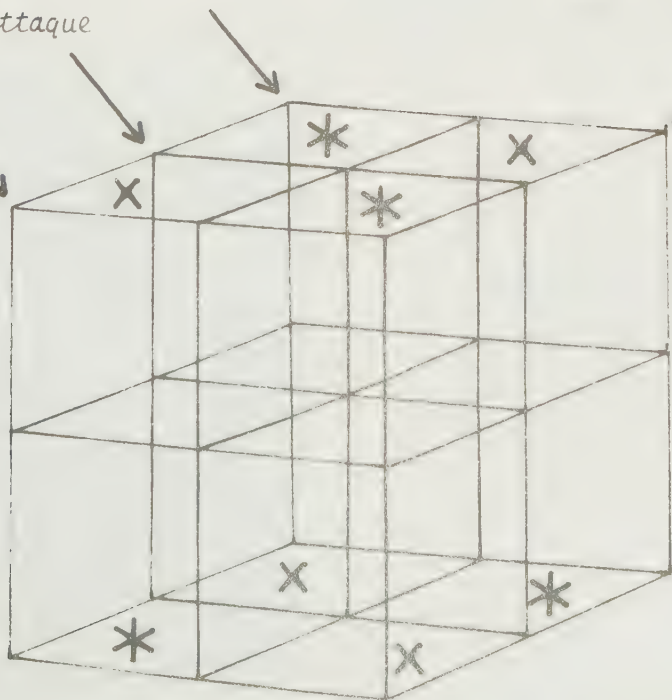


Direction de l'attaque
électrochimique
Stade I

1er signal

Direction de
l'attaque
électrochimique
Stade II

(2ème signal)



et le retour au modèle cristallin de type spinelle montre que, dans cette direction, l'électrolyte rencontre un front de fers tétraédriques et de lacunes. Cette constatation explique la relative facilité du phénomène électrochimique. Cette progression affecte aussi les fers octaédriques rendus vulnérables par la faiblesse de leurs voisins tétraédriques. Par contre, le deuxième signal résulte d'une progression de la dissolution, perpendiculaire aux faces 111. Le modèle théorique nous montre que la progression de l'attaque va se heurter immédiatement à des plans de densité maximale en fers octaédriques, parallèles à la direction 111. Dans ce plan la dissolution se produira à une valeur de potentiel où les sites Fe^{III} octaédriques deviennent électroréductibles.

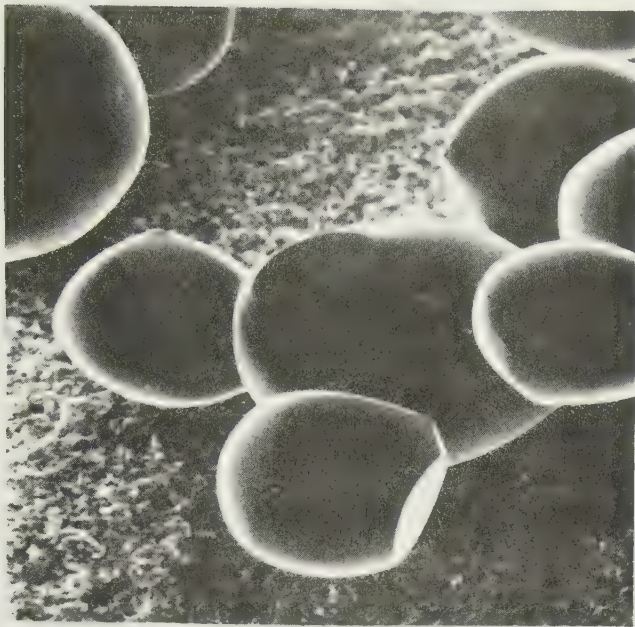
Nous n'avons pu mener des manipulations aussi complètes sur les monocristaux de protoxyde de fer. En effet, la taille des échantillons augmente les difficultés de préparation d'électrodes susceptibles de subir l'étude goniométrique et d'obtenir l'indexation des faces. Cependant, nous avons pu suivre l'effet de la réduction électrochimique sur des échantillons présentant des surfaces géométriques révélées par l'action chimique de l'acide phosphorique. Nous constatons (planche IV) des effets qui peuvent être comparés à ceux obtenus sur monocristaux de magnétite.

. Le premier signal n'affecte pas certaines faces présentant un aspect triangulaire (face 111)

. Le deuxième signal provoque une dissolution sur toute la surface du cristal.

Il est vraisemblable que des phénomènes identiques à ceux notés pour la magnétite se répètent ici. L'obtention de monocristaux de taille plus opérationnelle doit nous offrir les possibilités d'une réponse plus précise.

Monocristaux Fe_{1-x}O



initial

G : 400

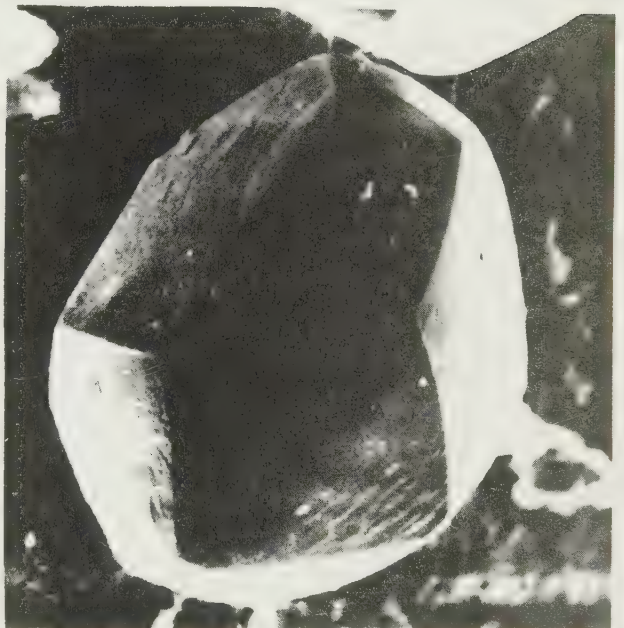
*Traitement chimique à H_3PO_4 puis
réduction à 0 mV/ECS (1er signal)*

Temps : 5 mn

Attaque hétérogène et peu marquée

NaCl pH=1

G : 800



Réduction à -350 mV/ECS

(2ème signal)

Temps : 5 mn

*Dissolution importante sur
la surface active.*

NaCl pH=1

G : 800

Conclusion

La structure cristalline apporte l'élément fondamental dans l'interprétation du comportement électrochimique des oxydes dans leur réduction en milieu acide. L'électroactivité, différente selon l'indice des surfaces cristallines, serait la conséquence de la stabilité de celles-ci, variable suivant leur densité respective en sites de Fe^{III} tétra et octaédriques. Nous considérons en effet que le site tétraédrique est une position nécessaire à la stabilité de certaines structures cristallines mais qu'il reste une cheville particulièrement fragile devant les impératifs thermodynamiques créés par l'action conjuguée d'un potentiel de réduction et du pouvoir de solvation d'un électrolyte.

D'un point de vue analytique, il semble que l'on puisse affirmer que les Fe^{III} tétraédriques se réduisent en premier, les Fe^{III} octaédriques ne subissant une réduction que pour des potentiels plus réducteurs.

Remarque : Si la réduction des Fe^{III} tétraédriques n'a pour effet que l'initiation d'une réduction dissolvante affectant la totalité du cristal, il est cependant vraisemblable que l'intensité du signal résultant puisse paraître comme fonction de la densité de ces ions tétraédriques et se prêter ainsi à des comparaisons entre des solides de même nature.

L'approche du processus de réduction des oxydes peut donc être complétée par l'examen des surfaces de corrosion de monocristaux. Si nous pouvons prévoir un développement expérimental de cette technique, il nous a paru important d'étudier le comportement des oxydes mixtes et notamment celui des solutions solides obtenues avec le protoxyde de fer.

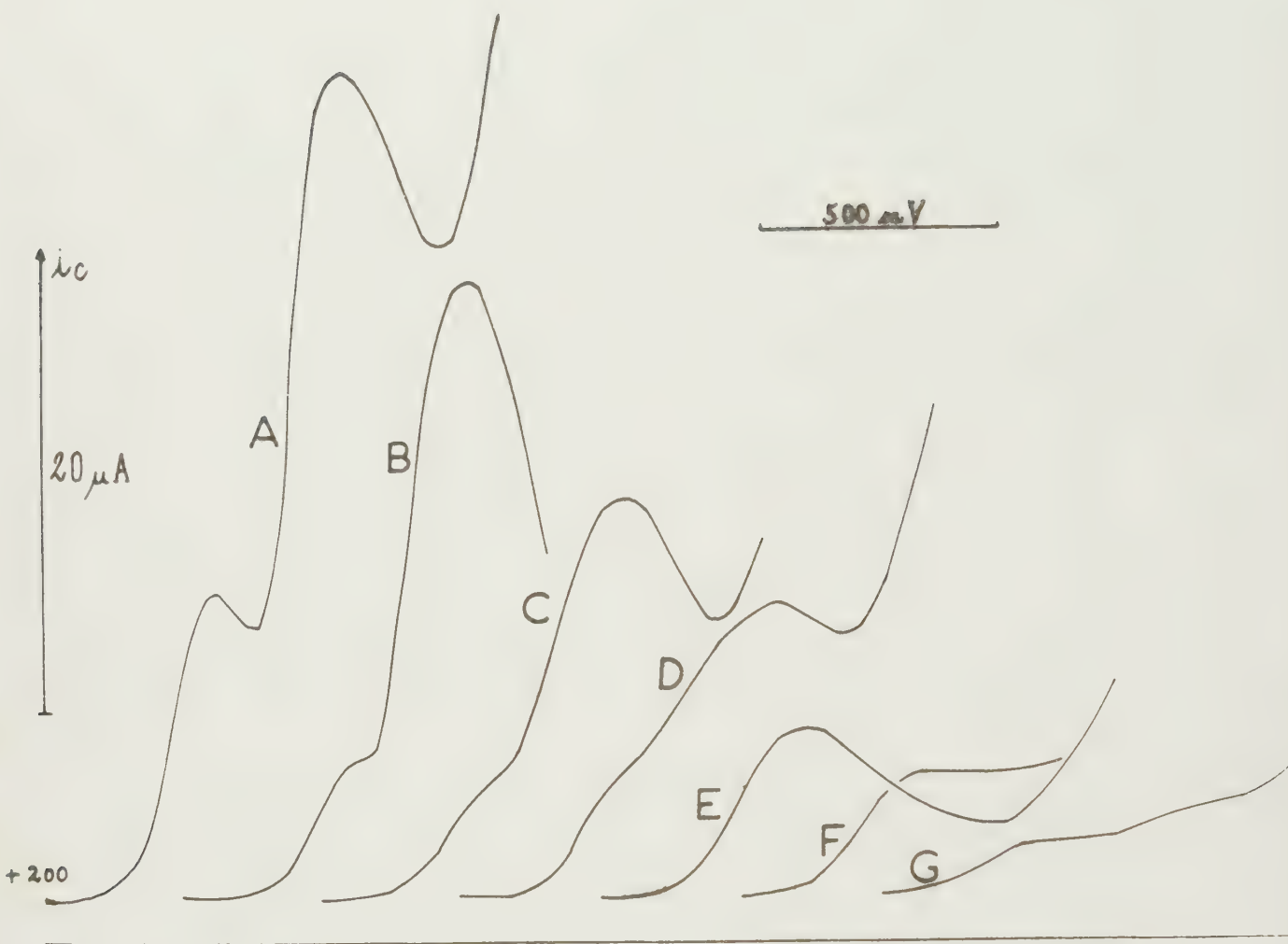


Figure 33 FeO MgO 50 % HClO_4 pH=2 60 mV/min. Courbes décalées. Potentiel initial +200 mV/ECS

- A) FeO pur, témoin
- B) Solution solide à 4,8 % en Mg
- C) Solution solide à 8 % en Mg
- D) Solution solide à 16 % en Mg
- E) Solution solide à 40 % en Mg
- F) Solution solide à 62 % en Mg
- G) Solution solide à 73 % en Mg

CHAPITRE IV

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES

FeO-MO

Le protoxyde de fer forme des solutions solides avec un certain nombre de composés minéraux. Cette combinaison est en fait une substitution de fer par un atome de rayon ionique voisin. L'élément de substitution peut être

- . un cation monovalent (exemple Li^{I} , ce qui implique le passage d'un Fe^{II} en Fe^{III})
- . un cation bivalent (exemple : Mn^{II} ou Mg^{II})

ou même . un cation trivalent (exemple : Sc^{III})

Les propriétés du protoxyde de fer sont faiblement ou profondément modifiées selon le taux de substitution.

— Le dioxyde de lithium - fer^{III} : LiFeO_2 , tout en accroissant la teneur en Fe^{III} dans la solution solide, fait rapidement tendre le protoxyde vers la stoechiométrie (29).

— Le comportement des solutions solides à faible teneur en MnO ou MgO (inférieure à 20 ou 30 %) est identique à celui du protoxyde de fer pur ; cependant, la quantité de Fe^{III} due à la non-stoechiométrie de Fe_{1-x}O diminue.

Pour des forts pourcentages en MnO ou MgO, tout en n'ayant pas atteint la stoechiométrie, le protoxyde a des propriétés très différentes. En particulier, il semble que les cations magnétogènes dans le réseau cfc s'ordonnent dans des plans {111} (30).

En outre, signalons que les manganowüstites contiennent des ions Mn à un degré d'oxydation supérieur à II. L'évaluation de leur teneur représente le type d'une difficulté analytique dans l'étude du solide.

— La substitution, par un oxyde, d'un cation trivalent (exemple : Sc_2O_3) est d'autant plus complexe qu'elle est limitée à des taux ne dépassant pas 10 à 15 %. Dans ce cas, le protoxyde de fer ne tend plus vers la stoechiométrie, et la spectrométrie Mössbauer indique, en premier résultat, un profond changement dans l'environnement du fer (31).

Nous nous sommes proposés de comparer les réponses électrochimiques des solutions solides préparées dans les mêmes conditions de température et de pression d'oxygène, mais pour des taux de substitution variables. La voltampérométrie sur électrode de graphite - oxyde constitue là encore un premier moyen d'étude dans les conditions nécessaires de reproductibilité. La dissolution chimique, considérée comme négligeable pour les oxydes de fer pur, peut devenir très importante lorsque le taux de substitution s'élève. Ce phénomène très marqué pour les solutions solides FeO-MgO et FeO-MnO rend plus délicate l'interprétation des phénomènes observés. L'utilisation de solutions de pH plus élevé permet cependant de limiter cet inconvénient.

A. SOLUTIONS SOLIDES FeO-MgO, FeO-MnO

Le cation magnésium non électroactif a pour effet une véritable dilution du protoxyde. L'étude électrochimique de séries de solutions solides couvrant la totalité de cette miscibilité continue peut être présentée par la figure 33. Ces courbes ont été obtenues sur des oxydes soumis, au cours de la préparation, à une pression d'oxygène proche de la limite d'oxydation en Fe_3O_4 substitué (phase spinelle). Pour d'autres conditions de pression, les solutions solides présentent une évolution identique. De l'allure des courbes obtenues, nous pouvons relever les constatations suivantes :

1°) L'importance des signaux que nous admettrons, en première approximation, comme représentative de la non-stoechiométrie, diminue lorsque le taux de substitution s'élève. Ce fait est en parfait accord avec les propriétés du protoxyde de fer (32). Celui-ci tend vers une non-stoechiométrie moins marquée au fur et à mesure de sa dilution par MgO.

2°) La courbe caractéristique de réduction du protoxyde de fer pur se déforme progressivement en fonction de la teneur en MgO. La présence de deux signaux peut être décelée jusqu'à des teneurs de 25 % et pour des milieux faiblement acides. Pour des teneurs supérieures, la réponse électrochimique se résume en un signal étalé.

3°) Le phénomène de passivation disparaît progressivement à mesure que la teneur en MgO croît.

La technique du disque et de l'anneau, appliquée à ces composés, rend compte d'une solvation individuelle et rapide des ions Fe^{II} puisque, pour des taux en MgO supérieurs à 40 % et une vitesse de rotation de 600 t/mn le bilan de réo-

xydation à l'anneau est pratiquement en accord avec une destruction complète du réseau du Fe, résultat que nous n'obtenions pas dans ces mêmes conditions avec Fe_{1-x}O pur. Nous pouvons envisager que pour ces teneurs la dilution des ions Fe^{II} dans le solide est telle qu'elle ne permet plus l'existence de formes condensées solubles auxquelles nous avons attribué la responsabilité du phénomène de passivation.

L'évolution constatée reste en bon accord avec les propriétés connues des solutions solides FeO-MgO . Il était logique d'attendre une disparition progressive des caractéristiques électrochimiques du protoxyde de fer du fait non seulement d'une solvatation plus rapide des cations mais surtout d'une évolution structurale importante mise en évidence par l'étude magnétique. EVRARD (30) a montré que la répartition des atomes de Fe et de Mg ne suivait pas une loi statistique mais donnait lieu, pour des teneurs proches de 50 %, à une structure en feuillets, par couches successives de Fe et de Mg parallèles aux plans 111. Cette disposition doit affecter de façon importante le comportement de solutions solides selon les hypothèses proposées pour le protoxyde de fer pur. De plus, et bien qu'aucune donnée n'apparaisse dans la bibliographie, il est vraisemblable que la présence de Fe^{III} tétraédrique soit de plus en plus faible au fur et à mesure de la "dilution" du protoxyde par MgO . L'association des lacunes selon les théories retenues pour le protoxyde pur est dans ce cas de plus en plus improbable.

Les solutions solides FeO-MnO préparées aux pressions d'oxygène les plus faibles possibles (le manganèse est supposé à l'état II uniquement) ont des propriétés très proches des solutions solides FeO-MgO . Leur comportement électrochimique le confirme puisque nous pouvons décrire une évolution identique des courbes de réduction.

Remarque : Nous avons vérifié que ces composés se prêtaient à une mesure quantitative selon les techniques précédemment décrites (coulométrie et colorimétrie simultanées). Les résultats obtenus ne portent évidemment que sur le rapport de Fe^{III} au Fe total. La finesse de l'évaluation coulométrique est particulièrement adaptée à la mesure des non-stoechiométries faibles apparues dans les solutions solides très diluées en protoxyde de fer.

B. SOLUTIONS SOLIDES FeO-LiFeO_2

Le cas de cette solution solide continue était particulièrement intéressant puisqu'il réunissait deux oxydes de fer dont le comportement respectif était accessible à l'électrochimie.

La préparation de telles solutions est délicate dans des atmosphères $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$; en effet, une perte en lithium est possible par entraînement de l'oxyde par la vapeur d'eau ; cependant, ce déficit reste faible et ne peut modifier que légèrement le rapport FeO/LiFeO_2 .

L'étude voltampérométrique a été conduite sur une gamme de compositions permettant d'explorer la totalité du domaine. Les compositions retenues, exprimées en pourcentage par rapport au nombre total d'atomes de fer, sont respectivement en Fe^{II} et Fe^{III} :

98/2 95/5 90/10 80/20 70/30 60/40 40/60 20/80 10/90

Pour des teneurs inférieures à 10 % en Fe^{III} , les courbes voltampérométriques (figure 34 a) indiquent qualitativement une diminution des teneurs en Fe^{III} . Il est à remarquer que cette diminution est sensible bien qu'elle soit obtenue paradoxalement par une insertion de Fe^{III} sous la forme LiFeO_2 , ce qui prouve

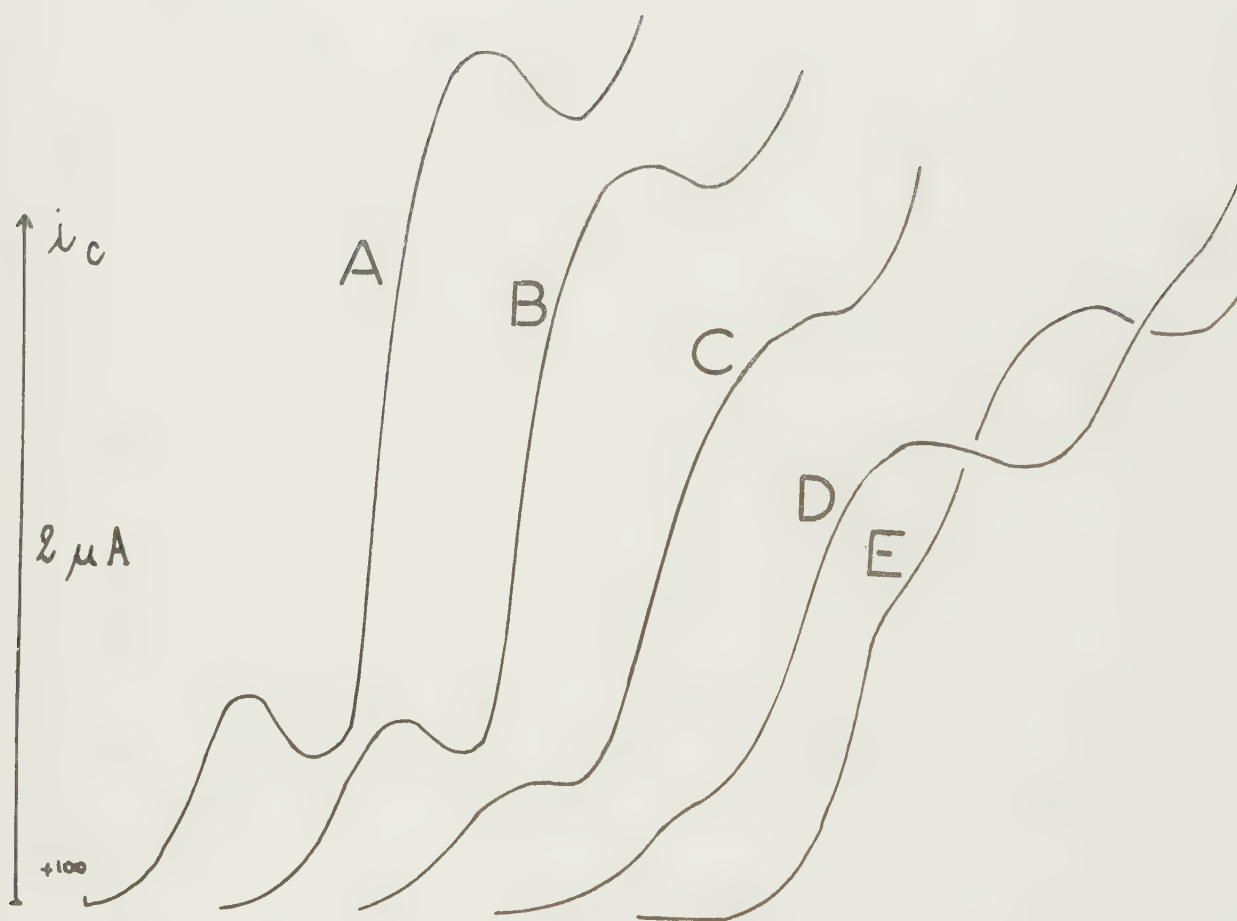


Figure 34 a : $\text{FeO} - \text{LiFeO}_2$ HClO_4 $\text{pH}=2$ 60 mV/min

- A) FeO pur ternaire
- B) 2 % LiFeO_2
- C) 5 % LiFeO_2
- D) 10 % LiFeO_2
- E) 20 % LiFeO_2

Potentiel initial : $+100 \text{ mV/ECS}$
 Courbes décalées.

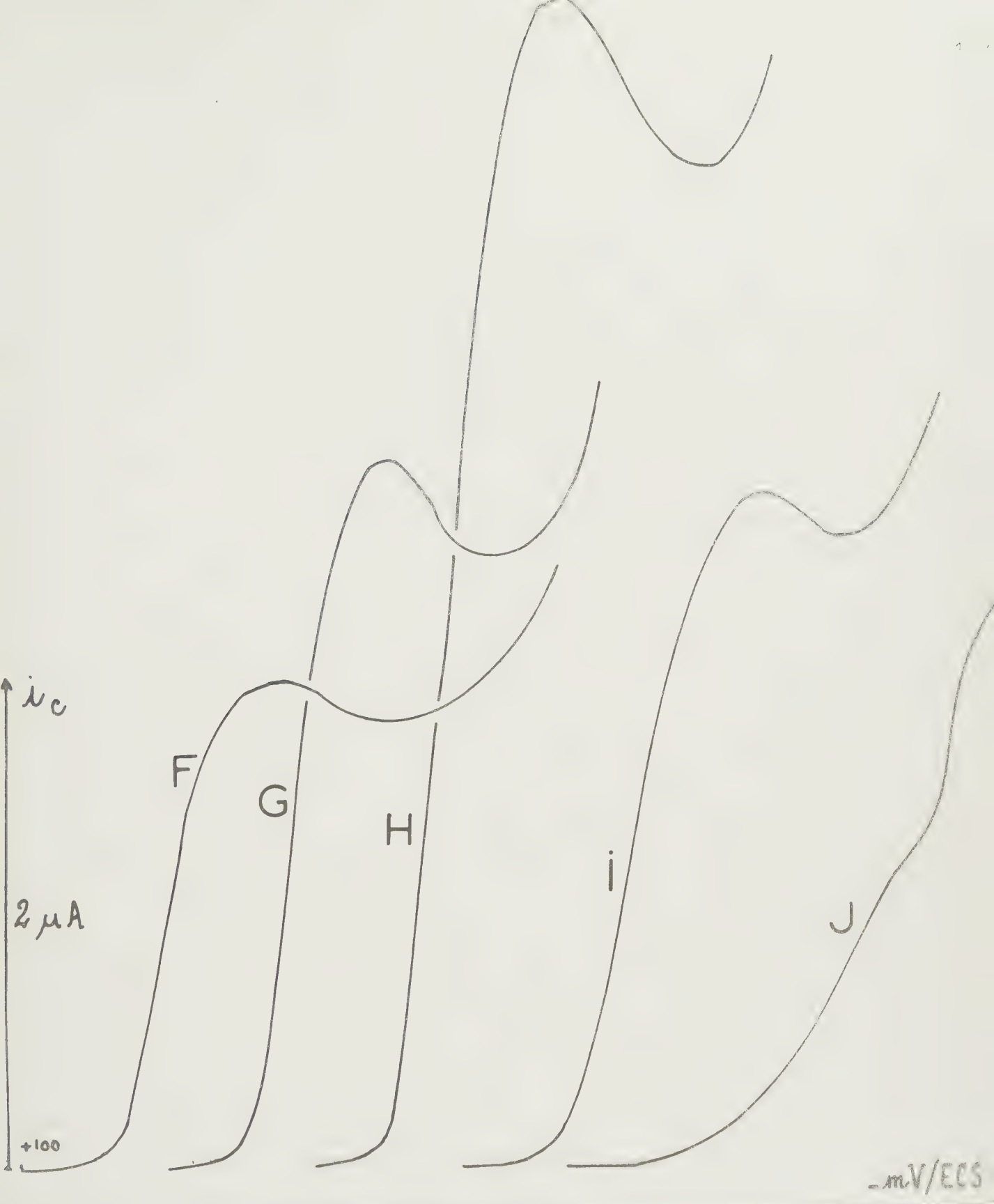


Figure 34 b : $FeO - LiFeO_2$ $HClO_4$ $pH=2$ $60 mV/mn$
 $F = 30 \% LiFeO_2$ Potentiel initial $+100 mV/ECS$
 $G = 40 \%$ Courbes décalées.
 $H = 60 \%$
 $I = 80 \%$
 $J = 90 \%$

que la non-stoechiométrie intrinsèque de Fe_{1-x}O évolue rapidement. Pour une substitution plus importante, nous constatons un phénomène déjà remarqué pour les solutions solides FeO-MgO ou FeO-MnO , à savoir une déformation de la courbe typique du protoxyde de fer (figure 34 b). Un autre type de signal sous forme de vague est alors obtenu pour un taux de substitution supérieur à 20 %. Cette valeur est proche de celle donnée (23 %) par EVRARD comme limite à une non-stoechiométrie du protoxyde.

La solution solide peut alors être considérée comme une dissolution de FeO stoechiométrique dans le réseau de LiFeO_2 et nous devrions retrouver une courbe de type LiFeO_2 pur (figure 32). Or les solutions solides de forte teneur en LiFeO_2 développent une courbe de réduction de type LiFe_5O_8 (figure 35) ; le signal attribué à la présence de fer tétraédrique passe par un maximum lorsque la teneur approche 60 %, puis régresse dans la gamme 60 - 100 %. En acceptant l'hypothèse d'un signal initié par l'ion Fe^{III} tétraédrique, il est alors possible d'émettre une hypothèse sur la structure cristalline des solutions solides FeO-LiFeO_2 riches en LiFeO_2 . La dissolution de cations Fe^{II} dans le réseau de LiFeO_2 provoquerait la formation de sites tétraédriques occupés par des ions Fe^{III} initialement en position octaédrique. Aucun travail de recherche par voie solide n'ayant été entrepris dans ce sens, il nous est impossible d'avoir un appui théorique pour notre proposition en dehors de l'étude rapide par spectrométrie I.R. que nous avons entreprise sur quelques échantillons de faible teneur en FeO . Les spectres obtenus témoignent d'une vibration caractéristique d'atomes d'oxygène en groupement tétraédrique prouvant ainsi qu'un équilibre $\text{Fe}^{\text{II}} \text{ octa} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}} \text{ tetra}$ se met en place dans le réseau par addition d'ion Fe^{II} dans LiFeO_2 .

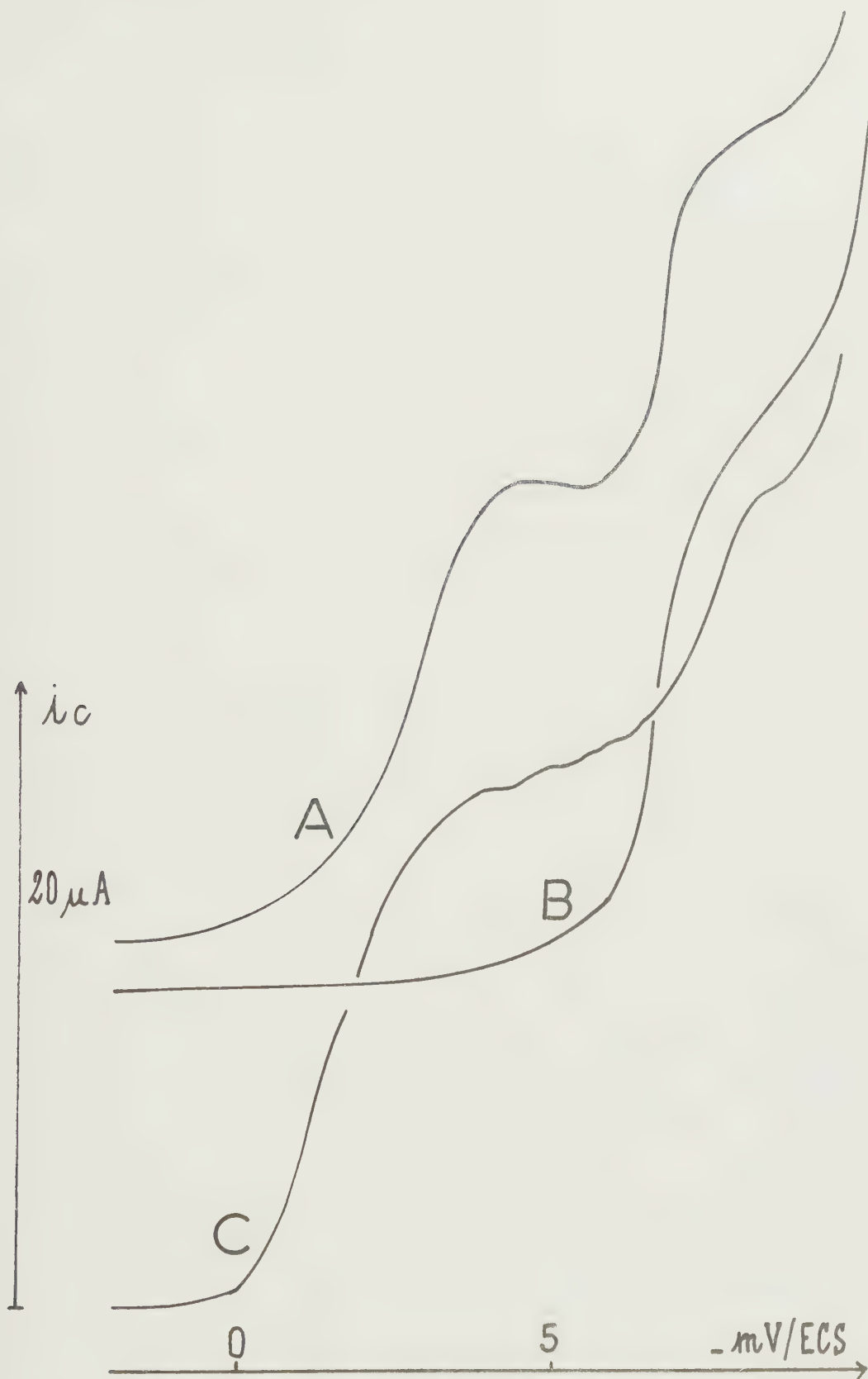


Figure 35 : NaClO_4 pH=2 30 mV/mn

A) LiFe_5O_8 30 %

B) LiFeO_2 30 %

C) FeO LiFeO_2 à 60 % en LiFeO_2 . Dilution à 50 % dans la pâte de graphite

(sensibilité $\times 10$)

C. SOLUTION SOLIDE $\text{FeO-Sc}_2\text{O}_3$

Une étude des oxydes mixtes engageant un cation trivalent étant développée au laboratoire, nous nous sommes attachés au comportement électrochimique des solutions solides de ce type, et en particulier au système $\text{FeO-Sc}_2\text{O}_3$. Les conséquences stoechiométrique et structurale d'une telle dissolution sont en cours.

L'étude préliminaire montre qu'il ne se produit qu'une solubilité partielle qui croît avec la température — de l'ordre de 12 % à 1000°C . Nous avons étudié des échantillons dont le taux de substitution en atomes était de 2, 5, 10 et 15 % en scandium. Les courbes voltampérométriques obtenues (figure 36) nous permettent de constater

- 1°) que la non-stoechiométrie reste pratiquement constante pour une préparation sous une pression donnée d'oxygène. La mesure précise de cette non-stoechiométrie confirme cette appréciation qualitative.
- 2°) que la courbe typique de réduction du protoxyde de fer évolue du fait que le premier signal prend une importance d'autant plus grande que le taux de substitution en Sc_2O_3 est élevé. Là encore, si nous attribuons ce signal à la présence d'ions Fe^{III} tétraédriques, nous sommes amenés à conclure que l'insertion d'ions trivalents scandium dans le réseau du protoxyde de fer a pour effet de "repousser" l'ion Fe^{III} en site tétraédrique. Les résultats préliminaires d'une étude de ces produits par effet Mössbauer vont dans le sens d'un profond changement de l'entourage du fer par rapport aux résultats obtenus sur le protoxyde non substitué.

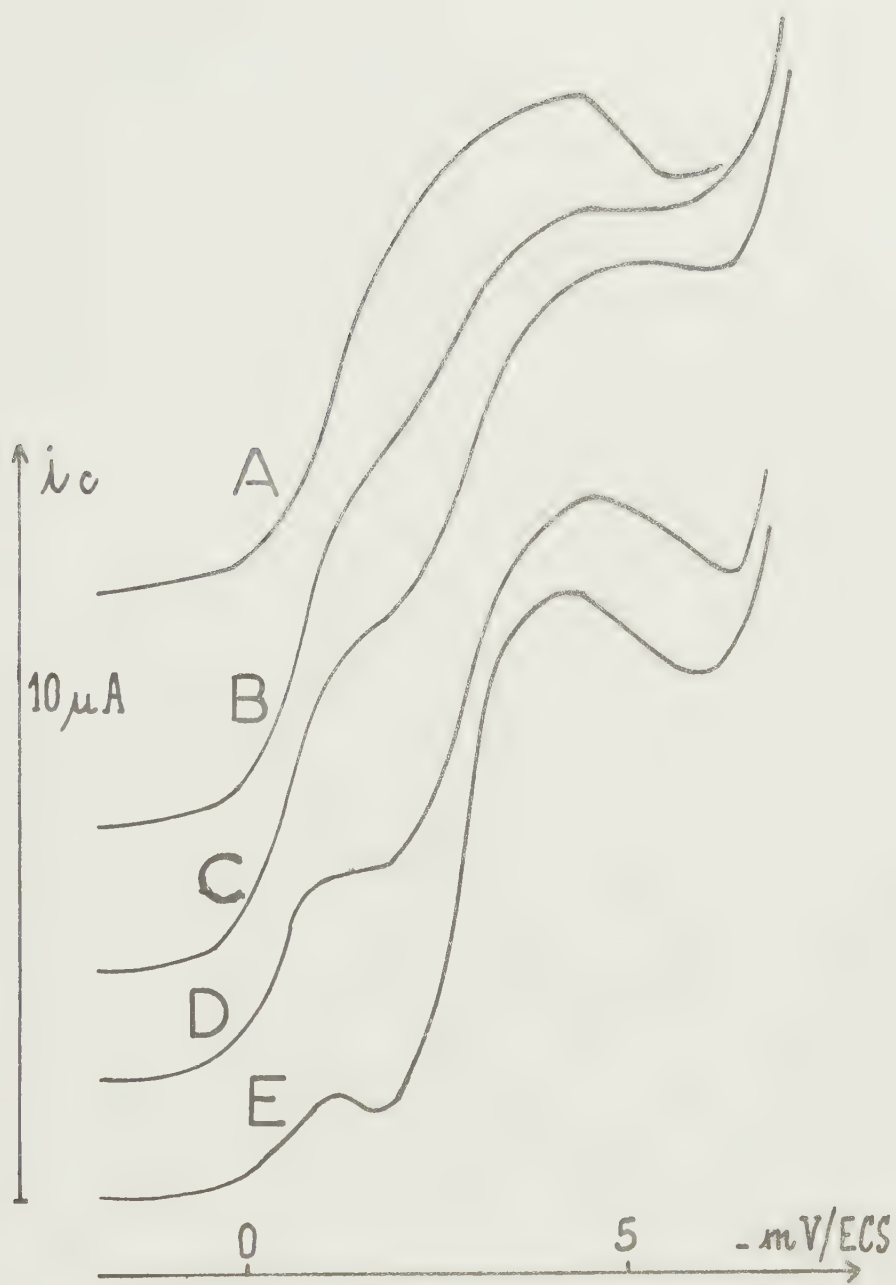


Figure 36 : $\text{FeO} - \text{Sc}_2\text{O}_3$
 NaCl M $\text{pH}=2,58$ 60 mV/mn
 A) $\text{FeO} \text{ Sc}_2\text{O}_3$ 15 % en Sc préparé à 1200°
 B) 10 %
 C) 5 % préparé à 1000°
 D) 2 %
 E) FeO référence

D. RECHERCHE DU Mn^{III} DANS LES SOLUTIONS SOLIDES $FeO-MnO$

Au cours de l'étude de l'écart à la stoechiométrie des manganowüstites avec la pression d'oxygène à l'équilibre (1), EVRARD a montré la présence de cation manganèse à un degré d'oxydation supérieur à II — vraisemblablement III. Les tentatives de dosage sélectif de cet élément ne permettent pas une mesure précise. Sur des échantillons de manganowüstites reconnus comme positifs pour la présence du Mn^{III} , une réponse électrochimique de ce cation a été recherchée.

1°) Etude voltampérométrique

La figure 37 rassemble les courbes obtenues au cours de cette étude. Il apparaît

- a) que l'oxyde MnO noir, obtenu à basse température en milieu peu réducteur, développe une légère vague de réduction alors que son homologue vert préparé par réduction à 1000° de MnO_2 dans H_2 pur décrit une courbe confondue avec le courant résiduel. La légère non-stoechiométrie de l'oxyde MnO noir est décelable (courbe A) par la réduction des ions Mn^{III} responsables de ce défaut de stoechiométrie ;
- b) la non-stoechiométrie des manganowüstites de teneur supérieure à 80 % en Mnse signale par une réduction dans une gamme de potentiel nettement décalée par rapport au signal habituel de la réduction de l'ion Fe^{III} dans le solide (courbe C)
- c) la présence d'ions Fe^{III} semble apparaître sur la courbe D : deux signaux se développent en effet ; le premier, que nous attribuons à l'ion Mn^{III} , le deuxième à l'ion Fe^{III} . La courbe E est donnée pour comparaison : elle représente la

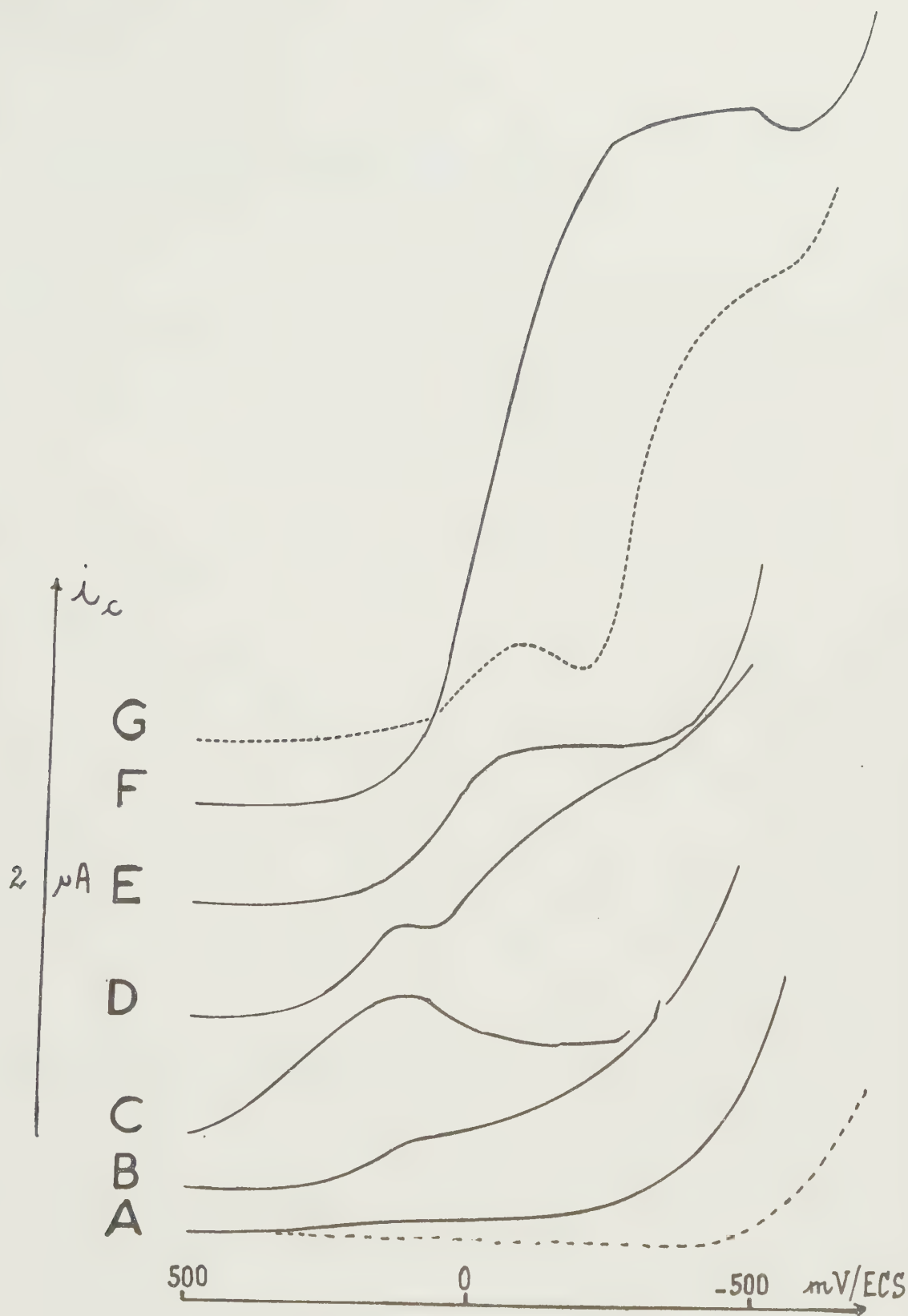


Figure 37 : HClO_4 pH=2 60 mV/mn Sensibilité 5

- A) MnO "noir" — et support ----
 B) FeO MnO 91 % de Mn
 C) FeO MnO 83 % de Mn
 D) FeO MnO 71 % de Mn
 E) FeO MgO témoin à 70 % de MgO
 F) FeO MnO 45 % de Mn
 G) FeO MnO 10 % de Mn
 (sensibilité $\times \frac{1}{10}$)

réduction obtenue pour la solution solide magnésienne (FeO, MgO) équivalente (taux de dilution pratiquement identique et préparation sous une même pression d'oxygène)

- d) bien qu'EVARD suppose la présence de Mn^{III} pour des teneurs en FeO supérieures, la mise en évidence électrochimique de la réduction de cet ion devient incertaine. La courbe F, obtenue sur une manganowüstite à 45 % en Mn, semble indiquer la disparition de cet état de valence
- e) aux faibles concentrations en manganèse, nous retrouvons une courbe proche de celle du protoxyde de fer (courbe G).

La technique du disque et de l'anneau a été mise à contribution pour vérifier qualitativement le phénomène de réduction du Mn^{III} . La figure 38 nous montre que l'anneau ne décrit plus une courbe analogue à celle obtenue sur le disque et tend à prouver que le premier signal n'est pas dû à une réduction de Fe^{III} . Cependant, nous reconnaissons que ces expériences restent délicates et difficilement reproductibles : la solvation rapide des ions du cristal ne permet pas la sélectivité électrochimique souhaitable.

Si cette courte recherche expérimentale nous laisse espérer une possibilité de dosage, un travail important doit être entrepris pour permettre de trouver des conditions opératoires plus favorables à une électroactivité plus sélective des ions du solide. L'électrolyte aqueux ne semble pas être le milieu le mieux adapté à ce type de problème. Cette conclusion peut également être tirée des essais effectués sur les ferrates VI. Les électrodes engageant ces composés montrent effectivement un processus de réduction, dans une gamme de potentiel supérieur à l'électroactivité de l'ion Fe^{III} en solution. Cependant, là encore, l'intervention chimique de l'électrolyte ne permet pas une étude autre que qualitative.

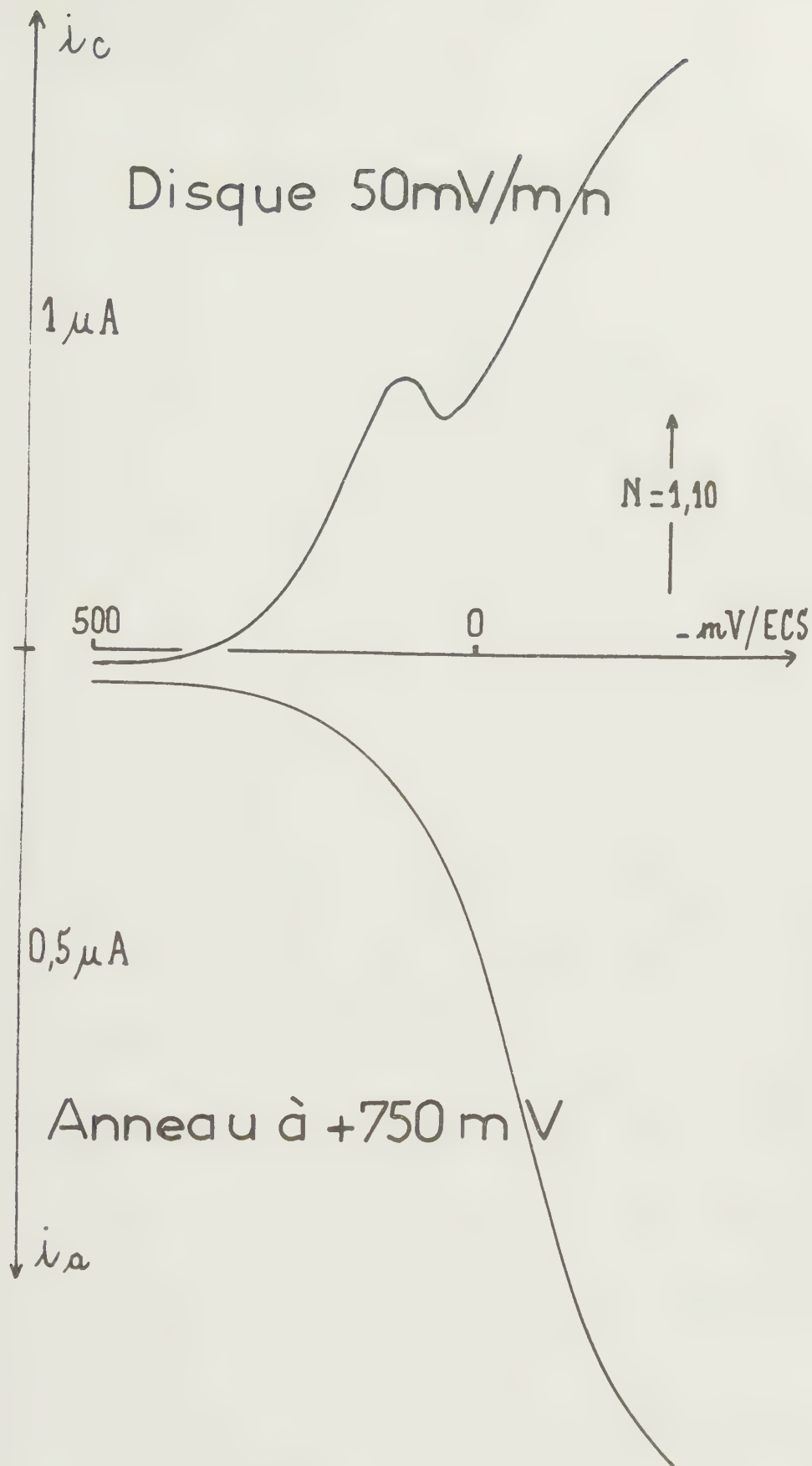


Figure 38 : Electrode disque anneau. NaClO_4 M pH=2,42
 Disque pâte de graphite FeO-MnO à 40 % en Mn
 (Mn^{III} positif)
 Balayage de + 500 mV/ECS à 50 mV/mn
 Anneau à + 750 mV.

CONCLUSION

Bilan critique et discussion

L'ensemble des résultats obtenus dans l'étude du comportement électrochimique des oxydes de fer en milieu acide permet la description grossière du processus de réduction probable.

L'étude voltampérométrique a été menée à bien grâce à la mise au point d'électrodes pâte de graphite - oxydes cristallisés. Les signaux électrochimiques obtenus sont reproductibles et caractéristiques de chaque oxyde de fer envisagé. Ils permettent donc une analyse qualitative rapide sur de faibles quantités. L'allure des courbes de réduction laisse cependant supposer la complexité du mécanisme des réactions de réduction et de solvatation.

Dans la mesure des possibilités expérimentales, l'étude des espèces passant en solution est venue rendre compte à la fois d'un phénomène cinétique et des possibilités d'applications analytiques:

— La technique du disque et de l'anneau amène l'hypothèse d'un départ de matière provoquée par la réduction électrochimique sous une forme intermédiaire entre l'état cristallin et son état normal d'ions hydratés conforme à la thermody-

namique de la réaction oxyde + acide. Ce processus de corrosion, particulier peut-être aux oxydes impliquant l'ion Fe^{II} dans leur réseau, n'est pas, à notre connaissance, signalé par d'autres auteurs dans l'abondante recherche sur les oxydes dont les propriétés chimiques peuvent prétendre à une application industrielle. L'utilisation d'une électrode classique disque anneau n'apporte que des résultats qualitatifs ; l'électrode centrale à pâte de graphite ne permet pas une étude quantitative approfondie du phénomène cinétique. Cette lacune importante dans notre étude pourrait être levée à condition de repenser une technologie permettant de travailler sur un élément monocristallin. Les travaux de DAGUENET (33) et ses collaborateurs, relatifs à la théorie et aux applications des micro-électrodes amorcent une solution technologique propre à répondre à ces problèmes.

— Les phénomènes de passivation décrits pour les oxydes Fe_3O_4 et Fe_{1-x}O restent, quant à leur interprétation, du domaine de l'hypothèse puisque nous en attribuons la responsabilité à l'adsorption des formes condensées intermédiaires dans la cinétique de dissolution. L'étude des propriétés d'adsorption des sols (comparables à ceux obtenus avec l'or, l'argent, la silice, etc...) ne peut être envisagée, d'autant plus que ces microcristallites ne sont qu'une étape dans la solvatation de la forme réduite. L'influence physico-chimique de telles particules nous a semblé l'hypothèse la plus vraisemblable pour l'interprétation du phénomène de passivation, mais sa vérification ne peut être de notre compétence.

— Le couplage coulométrie - spectrophotométrie permet de mesurer sur de très faibles quantités de matière des teneurs en Fe^{III} et Fe^{II} présentes dans le solide, donc de conduire à l'étude d'une non-stoechiométrie. Elle rejoint dans ce sens les préoccupations de CASTEL sur la détermination électrochimique de

la non-stoechiométrie du sulfure cuivreux (34).

La simplicité de mise en oeuvre, la quantité de matière engagée, nous incitent à proposer ce mode opératoire comme modèle de technique analytique des oxydes de fer sans qu'un bilan expérimental complet apporte les caractéristiques d'incertitude et de reproductibilité de cette méthode. Le cas d'une analyse portant sur une quantité déterminée de matière n'a pas non plus été envisagé. L'étude d'électrodes "quantitatives" doit cependant pouvoir être facilement résolue, un mode opératoire ayant été proposé par BALEWSKI (35) ; des précautions sont alors nécessaires pour le traitement électrochimique total du solide engagé. Cette technique serait souhaitable dans le cas de solutions solides.

Le principe de ce mode opératoire semble pouvoir s'appliquer à l'analyse de nombreux solides.

La complexité de l'électroactivité du solide se manifeste encore par la présence de signaux successifs sur les courbes voltampérométriques. Nous avons attribué ce comportement à la présence de Fe^{III} en site de nature différente dans le réseau cristallin. Les études comparatives sur différents oxydes et la mise en oeuvre d'examen au microscope n'infirmant pas cette tentative d'interprétation. Il serait certainement plus prudent d'attribuer cette hétérogénéité de comportement à la réactivité différente des plans cristallins suivant leur densité ionique à leur surface. Cette présentation serait en rapport avec l'effet constaté sur les monocristaux soumis à une dissolution chimique. Cependant, on ne peut plus dans ce cas expliquer la bonne définition des pics obtenus sur des poudres imparfaitement cristallisées ou présentant pour le moins toute une gamme de faces, d'indice variable, donc de réactivité statistiquement étalée. Nous ne pouvons plus accepter, aux vues des quantités de matière engagée, ni un effet déterminant des imperfections du cristal, ni l'intervention effective mais à une autre échelle (36) de la

thermodynamique des ions de surface.

L'électrochimie permettrait donc de différencier dans le solide les différents sites cristallographiques occupés par le même ion électroactif. L'acceptation de cette hypothèse nous a permis de proposer des remarques d'ordre structural dans le domaine de l'étude des oxydes de fer et de leurs solutions solides.

Si l'électroactivité du solide peut être étudiée par une technique simple et être mise à profit pour une application analytique, les problèmes particuliers aux composés incompatibles en solution ne peuvent être parfaitement résolus en milieu aqueux. Cependant, le principe d'une telle recherche peut être envisagé dans d'autres solvants (37) (milieux organiques, milieux fondus). Ce développement, tout en rendant plus délicate la technologie, peut aboutir à une simplification des processus de réduction. De nouvelles données seraient en mesure d'étayer les hypothèses proposées dans ce mémoire.

A plus long terme, l'électrochimie en milieu solide (38) devrait être l'élément fondamental d'une méthode d'investigation adaptée à la connaissance de l'état cristallin.

BIBLIOGRAPHIE

1. EVRARD, O. :
Thèse, Nancy, 1970.
2. ZANNE, M. :
Thèse, Nancy, 1972.
3. FRUMKIN, A.N., NEKRASOV, K.N., LEVICH, B., IVANOV, Yu. B. :
J. Electroanal. Chem., 1, 84, 1959-1960.
4. RUBY, W.R., TREMMEL, C.G. :
J. Electroanal. Chem., 18, 231, 1968.
5. SAPOZHNIKOVA, E.Ya., ROIZENBLAT, E.M., KLIMOV, V.V. :
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 192, 142, 1970.
6. ADAMS, R. :
Electrochemistry at solid electrodes. M. Dekker, New York, 1969.

7. MAGNE, P. :
Thèse, Nancy, 1973.
8. MARION, F. :
Thèse, Nancy, 1955.
9. COLLONGUES, R. :
Thèse, Paris, 1954.
10. MAEKAVA, T., NAKAJIMA, N. :
Proc. 3rd Intern. Congress on Metallic Corrosion, Moscou, 1966,
356-364 (1966).
11. ALBERV, W.J., HITCHMANN, M.L. :
Ring disk electrodes. Clarendon Press, Oxford, 1971.
12. ALBERV, W.J., BRUCKENSTEIN, S. :
Trans. Faraday Soc., 62, 1915-1946 (1966).
13. ALBERV, W.J. :
Trans. Faraday Soc., 62, 1915 (1966).
14. ALBERV, W.J., BRUCKENSTEIN, S. :
Trans. Faraday Soc., 62, 1920 (1966).
15. ADAMS, R. :
Electrochemistry at solid electrodes, M. Dekker, New York, 1969.
16. MARGARIT, J. :
Thèse de spécialité, Toulouse, 1970.
17. LECUIRE, J.M. :
Analysis, 2, 495-500 (1973).

18. BOURRET, P., LECUIRE, J.M., WEISS-GISSINGER, C. :
Electrochimica acta, 17, 2353-2361, 1972.
19. WEISS-GISSINGER, C. :
Thèse de spécialité, Nancy, 1970.
20. MIKHAILOV, G.G., KOZHEVROV, V.A., AGEEV, V.A., SIDOROV, N.A.,
ALEKSEENKO, T.V. :
Zurnal analiticeskoj himii, 23, 1498-1501 (1968).
21. GERISCHER, H. :
Semiconductor electrochemistry In : EYRING, H., HENDERSON, D.,
JOST A. : *Physical Chemistry*, vol. IX A. Academic Press,
New York, 1970.
22. CHARTIER, P. :
Thèse, Strasbourg, 1968.
23. TARTE, P., PREUDHOMME, J., JEANNOT, F., EVRARD, O. :
C.R. Acad. Sc. Paris, 269, 1529-1531 (1969).
24. KOCH, F., COHEN, J.B. :
Acta crystallogr. B 25, 275-281 (1969).
25. SMUTS, J. :
J. Iron Steel Inst., 204, 237-239 (1966).
26. CHEETHAM, A.K., FENDER, B.E.F., TAYLOR, R.J. :
J. Phys. C. : Solid St. Phys., 4, 2160-2165 (1971).
27. GLEITZER, C. :
Thèse, Nancy, 1959.

28. HAUPMANN, Z., :
Czech. J. Phys., B. 12, 148 (1962).
29. EVRARD, O. :
Thèse 3e cycle, Nancy, 1961.
30. EVRARD, O., JEANNOT, F., LECUIRE, J.M., :
Revue de chimie minérale, 9, 463-471 (1972).
31. LE CORRE, C., et EVRARD, O. :
Communication personnelle.
32. BERTHET, A. :
Thèse, Nancy, 1963.
33. AIMEUR, F., DAGUENET, M., KERMICHE, F., MEKLATI, M. :
Electrochimica acta., 18, 87-93 (1973).
34. CASTEL, E. :
Thèse de spécialité, PARIS VI, (1972).
35. BALEWSKI, J. :
Thèse d'Université, Strasbourg (1965).
36. VETTER, K.J. :
Electrochemical kinetics. Academic Press, New York, 1967.
37. CHARLOT, G., TREMILLON, B. :
Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus,
Gauthier Villars, Paris, 1963.
38. HLADIK, J. :
Electrochimica Acta, 14, 483-490, 1970.

Deuxième THESE

UTILISATION DES OSMOPILES COMME DETECTEURS
ELECTROCHIMIQUES DANS L'ANALYSE DES GAZ

NOM DE L'ETUDIANT : LECUIRE Jean Marie

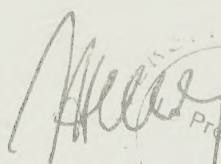
NATURE DE LA THESE : DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 11 Décembre 1973

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I


Président
J.R. HELLUY

